

**JP1995173276A**

**1995-7-11**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平7-173276

(43)【公開日】

平成7年(1995)7月11日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 173276

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) July 11 day

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成7年(1995)7月11日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) July 11 day

**Technical**

(54)【発明の名称】

ポリカーボネート系樹脂、その製造方法及び樹脂組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 64/18 NQA

64/20 NPZ

77/448 NUK

C08K 3/00 LRX

C08L 69/00 LPQ

83/10 LRY

【請求項の数】

4

【出願形態】

OL

【全頁数】

18

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD AND RESIN  
COMPOSITION OF POLYCARBONATE RESIN ,

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 64/18 NQA

64/20 NPZ

77/448 NUK

C08K 3/00 LRX

C08L 69/00 LPQ

83/10 LRY

[Number of Claims]

4

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

18

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平5-318403

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 5- 31 8403

**JP1995173276A**

**1995-7-11**

(22)【出願日】

平成5年(1993)12月17日

(22) [Application Date]

1993 (1993)December 17\*

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000183657

【氏名又は名称】

出光石油化学株式会社

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000183657

[Name]

**IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD. (DB 69-054-8953)**

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

[Address]

Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 3-1-1

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

岡本 正哉

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Okamoto Masaya

[Address]

Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 1 1 Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) \*

**Agents**

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

大谷 保

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Ohtani Tamotsu

**Abstract**

(57)【要約】

(修正有)

【目的】

離型性、耐衝撃性、流動性及び剛性に優れたポリカーボネート系樹脂、その製造方法及び樹脂組成物を開発する。

(57) [Abstract]

(There is an amendment. )

[Objective]

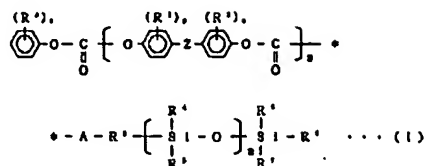
manufacturing method and resin composition of polycarbonate resin , which is superior in mold release property ,impact resistance ,fluidity and stiffness are developed.

【構成】

一般式(I)

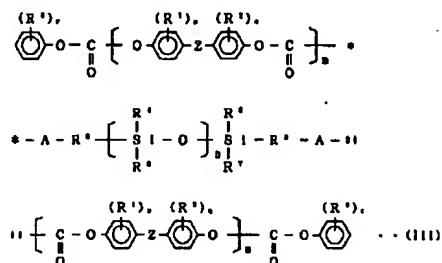
[Constitution]

General Formula (I )



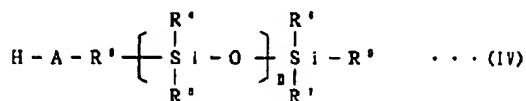
で表されるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサンジブロック共重合体、及び一般式(III)

So polycarbonate-polyorganosiloxane diblock copolymer, and general formula which are displayed (III)



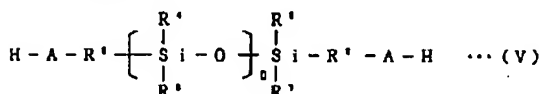
で表されるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサントリブロック共重合体を含むポリカーボネート系樹脂、及び二価フェノール及び一価フェノールの存在下で、ポリカーボネートオリゴマーと一般式(IV)

So under existing of polycarbonate resin, and bivalent phenol and monohydric phenol which include polycarbonate-polyorganosiloxane triblock copolymer which is displayed, polycarbonate oligomer and General Formula (IV)



で表される片末端反応性ポリオルガノシロキサン及び一般式(V)

So single end reactivity polyorganosiloxane and General Formula which are displayed (V)



[式中の各記号は、明細書に定義した通りである。]で表される両末端反応性ポリオルガノシロキサンとを反応させる該ポリカーボネート系樹脂の製造方法、更に(A)ポリカーボネート系樹脂、(B)ポリカーボネート樹脂及び(C)無機充填剤を特定の割合で配合してなるポリカーボネート系樹脂組成物である。

both ends reactivity polyorganosiloxane which is displayed with {Each symbol in Formula is, as defined in specification.} manufacturing method, of said polycarbonate resin which reacts furthermore combining (A) polycarbonate resin, (B) polycarbonate resin and (C) inorganic filler at specific ratio, it is a polycarbonate resin composition which becomes.

#### Claims

##### 【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

##### 【請求項 1】

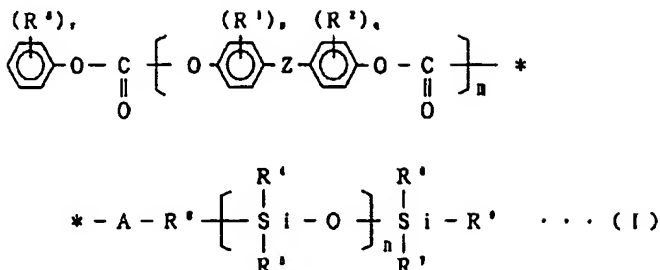
[Claim 1]

##### 一般式(I)

General Formula (I)

【化 1】

[Chemical Formula 1]

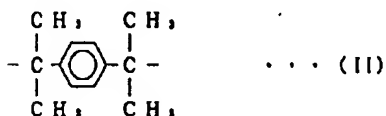


〔式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれハロゲン原子、炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $p$  及び  $q$  は、0~4 の整数であり、 $m$  は 1~150 である。 $R^3$  はハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基又は炭素数 7~20 のアリールアルキル基を示し、 $r$  は 0~5 の整数である。そして、 $Z$  は、単結合、炭素数 1~20 のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数 5~20 のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  結合もしくは一般式(II)あるいは(II')〕

{In Formula,  $R^{<sup>1</sup>}$  and  $R^{<sup>2</sup>}$  show alkyl group of respective halogen atom, carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, it is same respectively and it is possible to be something which differs, as for  $p$  and  $q$ , with the integer of 0 - 4, as for  $m$  1 - 150 is.  $R^{<sup>3</sup>}$  shows aryl group of alkyl group, carbon number 6~20 of halogen atom, carbon number 1~20 or arylalkyl basis of carbon number 7~20,  $r$  is integer 0 - 5. And, as for  $Z$ , alkylene group of single bond, carbon number 1~20 or cycloalkylene group or cycloalkylidene group,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_{<sub>2</sub>}$  connection or General Formula of alkylidene group, carbon number 5~20 (II) or (II') }

【化 2】

[Chemical Formula 2]



で表される結合を示す。

So connection which is displayed is shown.

また、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $n$  は 1~500 である。

In addition,  $R^{<sup>4</sup>} \sim R^{<sup>7</sup>}$  shows alkyl group of respective carbon number 1~8 or the aryl group of carbon number 6~20, it is same respectively and it is possible to be something which differs,  $n$  is 1 - 500.

$R^8$  は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示し、また  $R^9$  は炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示す。

$R^{<sup>8</sup>}$  shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic, in addition  $R^{<sup>9</sup>}$  shows alkyl group of carbon number 1~8 or aryl group of the carbon number 6~20.

そして、 $A$  は単結合、 $-O-$ 又は $-NH-$ を示す。

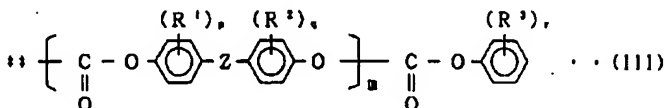
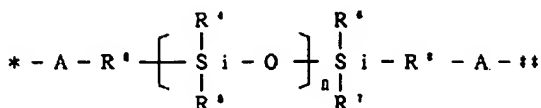
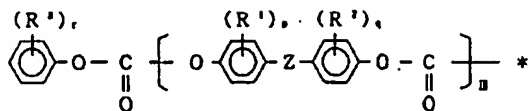
And, single bond,  $-O-$  or  $-NH-$  it shows  $A$ .

〕で表されるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサンジブロック共重合体、及び一般式(III)

) With polycarbonate-polyorganosiloxane diblock copolymer, and general formula which are displayed (III)

【化 3】

[Chemical Formula 3]

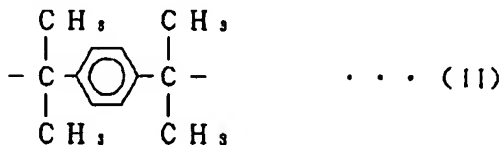


〔式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれハロゲン原子、炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $p$  及び  $q$  は、0~4 の整数であり、 $m$  は 1~150 である。 $R^3$  はハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基又は炭素数 7~20 のアリールアルキル基を示し、 $r$  は 0~5 の整数である。そして、 $Z$  は、単結合、炭素数 1~20 のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数 5~20 のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  結合もしくは一般式 (II) あるいは (II') 〕

{ In Formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> show alkyl group of respective halogen atom ,carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, it is same respectively and it is possible to be something which differs, as for p and q , with the integer of 0 - 4, as for m 1 - 150 is. R<sup>3</sup> shows aryl group of alkyl group ,carbon number 6~20 of halogen atom ,carbon number 1~20 or arylalkyl basis of carbon number 7~20, r is integer 0 - 5. And, as for Z, alkylene group of single bond ,carbon number 1~20 or cycloalkylene group or cycloalkylidene group , -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- connection or General Formula of alkylidene group ,carbon number 5~20 (II') or (II'') }

【化 4】

[Chemical Formula 4]



で表される結合を示す。

So connection which is displayed is shown.

また、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $n$  は 1~500 である。

In addition, R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup> shows alkyl group of respective carbon number 1~8 or the aryl group of carbon number 6~20, it is same respectively and it is possible to be something which differs, n is 1 - 500.

R<sup>8</sup> は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示す。

R<sup>8</sup> shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic .

そして、A は単結合、-O-又は-NH-を示す。

And, single bond, -O- or -NH- it shows A.

〕で表されるポリカーボネート-ポリオルガノシロ

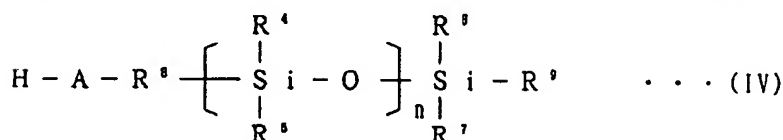
) With containing polycarbonate -polyorganosiloxane triblock  
 | h i h i d i | d i h | b i

キサントリブブロック共重合体を含む有するポリカーボネート系樹脂であって、該ポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量が、10,000~50,000であり、かつ該ポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサン含有率が0.1~20重量%であることを特徴とするポリカーボネート系樹脂。

【請求項 2】

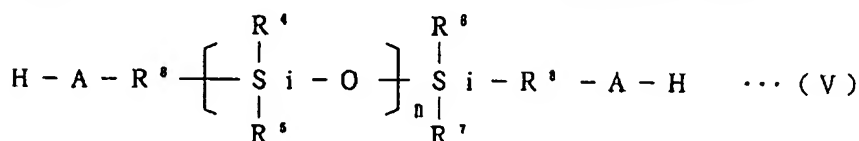
二価フェノール及び一価フェノールの存在下で、ポリカーボネートオリゴマーと、一般式(IV)

【化 5】



〔式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$  は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $n$  は 1~500 である。 $\text{R}^8$  は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示し、また  $\text{R}^9$  は炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示す。そして、 $\text{A}$  は単結合、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を示す。〕で表される片末端反応性ポリオルガノシロキサン及び一般式(V)

【化 6】



〔式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$  は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $n$  は 1~500 である。 $\text{R}^8$  は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示す。そして、 $\text{A}$  は単結合、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を示す。〕で表される両末端反応性ポリオルガノシロキサンを反応させると共に、一価フェノールを一般式(IV)で表される片末端反応性ポリオルガノシロキサンに対して5倍量(モル比)以上を用い、かつポリカーボネートオリゴマー100重量部に対して、一般式(IV)及び一般式(V)で表される片末端及び両末端反応性ポリオルガノシロキサンを合計 0.12~35重量部用いることを特徴とするポリカーボネート系樹脂の製造方法。

copolymer which is displayed, with polycarbonate resin which becomes, viscosity average molecular weight of said polycarbonate resin, with 10,000 - 50,000, at same time polyorganosiloxane content in said polycarbonate resin is 0.1 - 20 weight % and polycarbonate resin, which is made feature

【Claim 2】

Under existing of bivalent phenol and monohydric phenol, polycarbonate oligomer and General Formula (IV)

【Chemical Formula 5】

single end reactivity polyorganosiloxane and General Formula which are displayed with {In Formula,  $\text{R}^{\text{sup}4} \sim \text{R}^{\text{sup}7}$  to show alkyl group of respective carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, being same respectively and being something which differs \*,  $n$  is 1 - 500.  $\text{R}^{\text{sup}8}$  shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic, in addition  $\text{R}^{\text{sup}9}$  shows alkyl group of carbon number 1~8 or aryl group of the carbon number 6~20. And, single bond,  $-\text{O}-$  or  $-\text{NH}-$  it shows A. } (V)

【Chemical Formula 6】

As both ends reactivity polyorganosiloxane which is displayed with {In Formula,  $\text{R}^{\text{sup}4} \sim \text{R}^{\text{sup}7}$  to show alkyl group of respective carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, being same respectively and being something which differs \*,  $n$  is 1 - 500.  $\text{R}^{\text{sup}8}$  shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic. And, single bond,  $-\text{O}-$  or  $-\text{NH}-$  it shows A. } it reacts, vis-a-vis the single end reactivity polyorganosiloxane which is displayed monohydric phenol with General Formula (IV) manufacturing method. of the polycarbonate resin which General Formula (IV) and total 0.12~35 parts by weight uses single end and both ends reactivity polyorganosiloxane which are displayed with General Formula (V) 5-fold amount making use of above the (mole ratio), at same time vis-a-vis polycarbonate oligomer 100 parts by weight, makes feature

## 【請求項 3】

ポリカーボネート系樹脂が請求項 1 記載のポリカーボネート系樹脂であることを特徴とする請求項 2 記載のポリカーボネート系樹脂の製造方法。

## 【請求項 4】

(A)請求項 1 記載のポリカーボネート系樹脂 10~95 重量%、(B)ポリカーボネート樹脂 0~80 重量%及び(C)無機充填剤 5~60 重量%からなることを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明はポリカーボネート系樹脂、その製造方法及び樹脂組成物に関する。

さらに詳しくは、離型性、耐衝撃性、流動性及び剛性に優れたポリカーボネート系樹脂、その製造方法及び樹脂組成物に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ポリカーボネート樹脂(以下、PC と略することがある。)は、機械的強度、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。

このような特性を有するポリカーボネート樹脂は、剛性及び寸法安定性を向上させるために、無機充填剤としてガラス繊維を添加したガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂が知られている。

しかしながら、ポリカーボネート樹脂は、ガラス繊維を添加することによって、成形時の離型性が大幅に低下する問題がある。

従来、このガラス繊維をポリカーボネート樹脂に添加することによって低下する成形時の離型性を向上させる方法として、ポリオルガノシロキサン(シリコンオイル)を少量添加する技術が開発されている。

しかし、この方法では、離型性の向上は認められるが、未だ十分満足の行くものではない。

そして、シリコンオイルを多量に添加すると、

## [Claim 3]

It is a polycarbonate resin which polycarbonate resin states in Claim 1 and manufacturing method . of the polycarbonate resin which is stated in Claim 2 which is made feature

## [Claim 4]

polycarbonate resin composition . which consists of polycarbonate resin 10~95weight %, (B ) polycarbonate resin 0~80weight % and (C ) inorganic filler 5~60weight % which are stated in (A ) Claim 1 and makes feature

## [Description of the Invention]

【0001】

## [Field of Industrial Application]

this invention regards manufacturing method and resin composition of polycarbonate resin , .

Furthermore details are manufacturing method of polycarbonate resin , which is superior in mold release property , impact resistance , fluidity and stiffness and something regarding resin composition .

【0002】

## [Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

polycarbonate resin (Below, PC abbreviates is. ) is superior in mechanical strength , electrical property , transparency , etc widely is utilized as engineering plastic , in various field such as electricity \* electronic equipment field , automobile field .

As for polycarbonate resin which possesses this kind of characteristic , stiffness and the dimensional stability glass fiber-reinforced polycarbonate resin which adds glass fiber in order to improve, as inorganic filler is known.

But, as for polycarbonate resin , mold release property when forming greatly is a problem which decreases glass fiber is added depending upon .

Until recently, this glass fiber technology which polyorganosiloxane (silicone oil ) trace addition is done is developed mold release property when forming which decreases it adds to polycarbonate resin with as method which improves.

But but, with this method , as for improvement of mold release property it is recognized, it is not something which still fully it is satisfied.

When and, silicone oil is added to large amount , there is a  
b l h h k d i f i b d i f f i l

樹脂の混練が困難となる問題がある。

また、例えば、特開平 2-173061 号公報には、ポリオルガノシロキサンとポリカーボネート樹脂との共重合体とガラス繊維をブレンドする技術が開示されており、離型性の向上がみられるが、さらに離型性を向上させた技術の開発が強く要望されている。

【0003】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者は、上記の状況に鑑み、従来法の欠点を解消し、離型性、耐衝撃性、流動性及び剛性に優れたポリカーボネート系樹脂、その製造方法及び樹脂組成物を開発すべく、鋭意研究を重ねた。

その結果、ポリカーボネート(A)とポリオルガノシロキサン(B)とを共重合して得られるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体である A・B 型のジブロックポリマー及び A・B・A 型のトリブロックポリマーを含有したポリカーボネート系樹脂を用いることによって、目的とする離型性がさらに向上することを見出した。

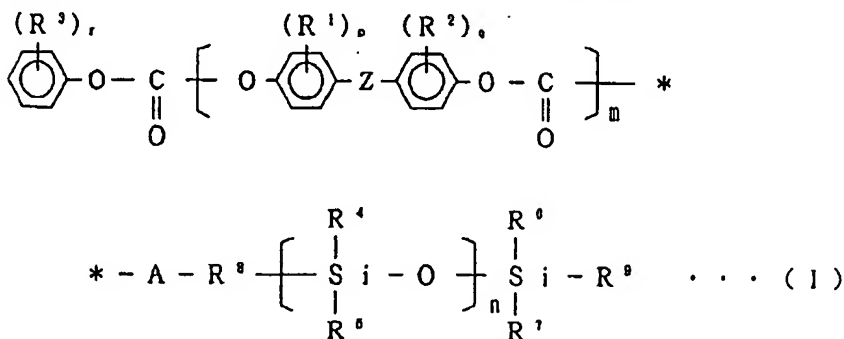
本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0004】

すなわち、本発明は、一般式(I)

【0005】

【化 7】



【0006】

【式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれハロゲン原子、炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なる

problem where the kneading of resin becomes difficult.

In addition, technology which blends has been disclosed copolymer of polyorganosiloxane and polycarbonate resin and glass fiber in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 173061 disclosure , can see the improvement of mold release property but, furthermore mold release property development of the technology which improves is strongly demanded.

【0003】

【Means to Solve the Problems】

Then, in order that you consider this inventor , to above-mentioned condition , cancel deficiency of prior art method , you develop manufacturing method and the resin composition of polycarbonate resin , which is superior in mold release property , impact resistance , fluidity and stiffness , the diligent research was repeated.

As a result, polycarbonate (A ) with copolymerizing polyorganosiloxane (B ) , it uses diblock polymer of A\* B type which is a polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer which is acquired and the polycarbonate resin which contains triblock polymer of A\* B\* A type mold release property which is made objective with , furthermore improves discovered .

this invention is something which is completed on basis of this knowledge .

【0004】

As for namely, this invention, General Formula (I )

【0005】

【Chemical Formula 7】

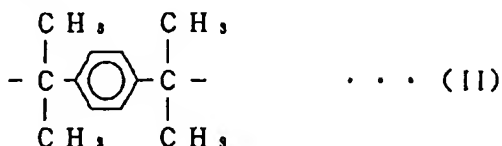
【0006】

{In Formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> show alkyl group of respective halogen atom , carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, it is same respectively

ものであってもよく、p 及び q は、0~4 の整数であり、m は 1~150 である。R<sup>3</sup> はハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基又は炭素数 7~20 のアリールアルキル基を示し、r は 0~5 の整数である。そして、Z は、単結合、炭素数 1~20 のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数 5~20 のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、-O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 結合もしくは一般式(II)あるいは(II')

[0007]

[化 8]



[0008]

で表される結合を示す。

また、R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup> は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、n は 1~500 である。

R<sup>8</sup> は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示し、また R<sup>9</sup> は炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示す。

そして、A は単結合、-O- 又は -NH- を示す。

] で表されるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサンジブロック共重合体、及び一般式(III)

[0009]

[化 9]

and it is possible to be something which differs, as for p and q, with the integer of 0 - 4, as for m 1 - 150 is. R<sup>3</sup> shows aryl group of alkyl group, carbon number 6~20 of halogen atom, carbon number 1~20 or arylalkyl basis of carbon number 7~20, r is integer 0 - 5. And, as for Z, alkylene group of single bond, carbon number 1~20 or cycloalkylene group or cycloalkylidene group, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- connection or General Formula of alkylidene group, carbon number 5~20 (II) or (II') }

[0007]

[Chemical Formula 8]

[0008]

So connection which is displayed is shown.

In addition, R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup> shows alkyl group of respective carbon number 1~8 or the aryl group of carbon number 6~20, it is same respectively and it is possible to be something which differs, n is 1 - 500.

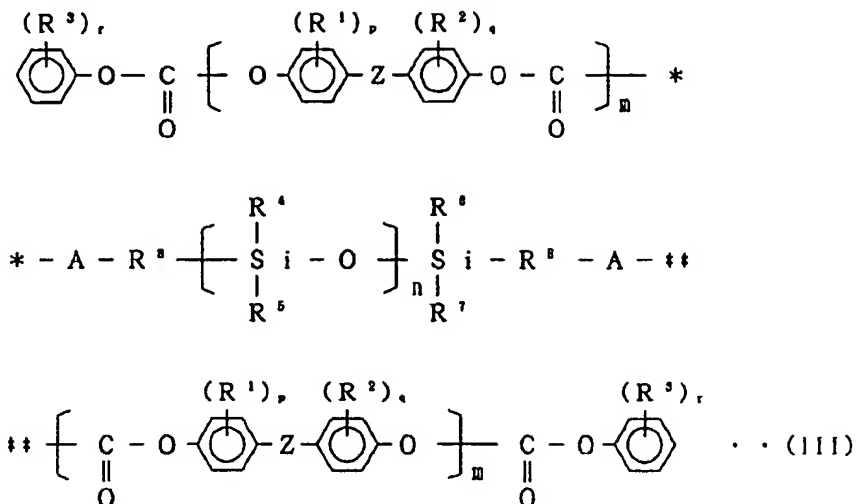
R<sup>8</sup> shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic, in addition R<sup>9</sup> shows alkyl group of carbon number 1~8 or aryl group of the carbon number 6~20.

And, single bond, -O- or -NH- it shows A.

] With polycarbonate-polyorganosiloxane diblock copolymer, and general formula which are displayed (III)

[0009]

[Chemical Formula 9]

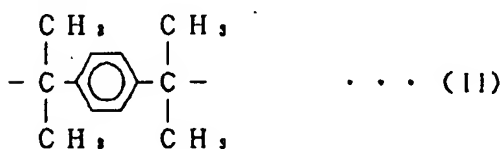


[0010]

〔式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれハロゲン原子、炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $p$  及び  $q$  は、0~4 の整数であり、 $m$  は 1~150 である。 $R^3$  はハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基又は炭素数 7~20 のアリールアルキル基を示し、 $r$  は 0~5 の整数である。そして、 $Z$  は、単結合、炭素数 1~20 のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数 5~20 のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、 $\text{-O-}$ 、 $\text{-S-}$ 、 $\text{-SO}_2\text{-}$  結合もしくは一般式(II)あるいは(II')]

[0011]

[化 10]



[0012]

で表される結合を示す。

また、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 7~20 のアリールアルキル基を示し、 $f$  は 0~5 の整数である。

[0010]

{In Formula,  $R^{<sup>1</sup>}$  and  $R^{<sup>2</sup>}$  show alkyl group of respective halogen atom, carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, it is same respectively and it is possible to be something which differs, as for  $p$  and  $q$ , with the integer of 0 - 4, as for  $m$  1 - 150 is.  $R^{<sup>3</sup>}$  shows aryl group of alkyl group, carbon number 6~20 of halogen atom, carbon number 1~20 or arylalkyl basis of carbon number 7~20,  $r$  is integer 0 - 5. And, as for  $Z$ , alkylene group of single bond, carbon number 1~20 or cycloalkylene group or cycloalkylidene group,  $\text{-O-}$ ,  $\text{-S-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{-}$  connection or General Formula of alkylidene group, carbon number 5~20 (II) or (II') }

[0011]

[Chemical Formula 10]

[0012]

So connection which is displayed is shown.

In addition,  $R^{<sup>4</sup>} \sim R^{<sup>7</sup>}$  shows alkyl group, carbon number 1~8, aryl group, carbon number 6~20, arylalkyl group, carbon number 7~20,  $f$  is integer 0 - 5.

ル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、n は 1~500 である。

R<sup>8</sup> は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示す。

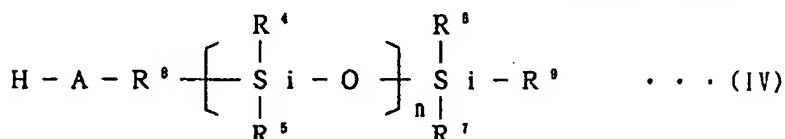
そして、A は単結合、-O-又は-NH-を示す。

]で表されるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサントリブロック共重合体を含有してなるポリカーボネート系樹脂であって、該ポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量が、10,000~50,000 であり、かつ該ポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサン含有率が 0.1~20 重量%であることを特徴とするポリカーボネート系樹脂を提供するものである。

また、本発明は、二価フェノール及び一価フェノールの存在下で、ポリカーボネートオリゴマーと、一般式(IV)

【0013】

【化 11】

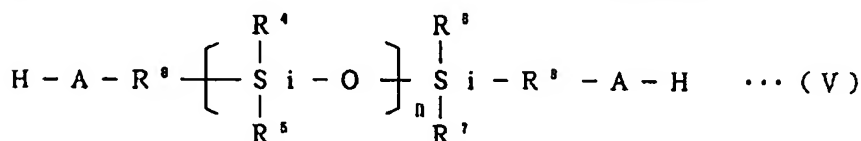


【0014】

〔式中、R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup> は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、n は 1~500 である。R<sup>8</sup> は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示し、また R<sup>9</sup> は炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示す。そして、A は単結合、-O-又は-NH-を示す。〕で表される片末端反応性ポリオルガノシロキサン及び一般式(V)

【0015】

【化 12】



【0016】

〔式中、R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup> は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、n は 1~500 である。R<sup>8</sup> は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示し、また R<sup>9</sup> は炭素数 1~8 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示す。そして、A は単結合、-O-又は-NH-を示す。〕で表される片末端反応性ポリオルガノシロキサン及び一般式(V)

group of respective carbon number 1~8 or the aryl group of carbon number 6~20, it is same respectively and it is possible to be something which differs, n is 1 - 500.

R<sup><sup>8</sup></sup> shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic .

And, single bond , -O- or -NH- it shows A.

) With containing polycarbonate -polyorganosiloxane triblock copolymer which is displayed, with polycarbonate resin which becomes, viscosity average molecular weight of said polycarbonate resin , with 10,000 - 50,000 , at sametime polyorganosiloxane content in said polycarbonate resin is 0.1 - 20 weight % and it is something which offers polycarbonate resin which is made feature.

In addition, as for this invention, under existing of bivalent phenol and monohydric phenol , polycarbonate oligomer and General Formula (IV )

【0013】

[Chemical Formula 11]

【0014】

single end reactivity polyorganosiloxane and General Formula which are displayed with {In Formula, R<sup><sup>4</sup></sup>~R<sup><sup>7</sup></sup> to show alkyl group of respective carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, being same respectively and being something which differs \*, n is 1 - 500. R<sup><sup>8</sup></sup> shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic , in addition R<sup><sup>9</sup></sup> shows alkyl group of carbon number 1~8 or aryl group of the carbon number 6~20. And, single bond , -O- or -NH- it shows A. } (V )

【0015】

[Chemical Formula 12]

【0016】

As both ends reactivity polyorganosiloxane which is displayed with {In Formula, R<sup><sup>4</sup></sup>~R<sup><sup>7</sup></sup> to show alkyl group of respective carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, being same respectively and being something which differs \*, n is 1 - 500. R<sup><sup>8</sup></sup> shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic , in addition R<sup><sup>9</sup></sup> shows alkyl group of carbon number 1~8 or aryl group of the carbon number 6~20. And, single bond , -O- or -NH- it shows A. } (V )

キル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであっても、 $n$  は 1~500 である。 $R^8$  は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基を示す。そして、 $A$  は単結合、 $-O-$ 又は $-NH-$ を示す。]で表される両末端反応性ポリオルガノシロキサンを反応させると共に、一価フェノールを一般式(IV)で表される片末端反応性ポリオルガノシロキサンに対して5倍量(モル比)以上を用い、かつポリカーボネートオリゴマー100重量部に対して、一般式(IV)及び一般式(V)で表される片末端及び両末端反応性ポリオルガノシロキサンを合計 0.12~35 重量部用いることを特徴とするポリカーボネート系樹脂の製造方法を提供するものである。

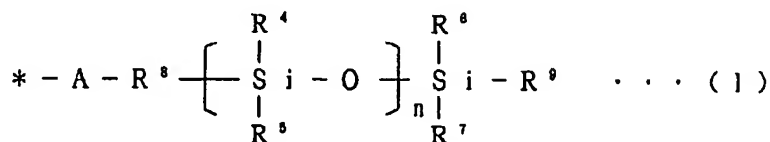
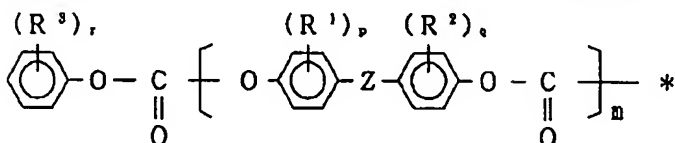
さらに、本発明は、(A)上記ポリカーボネート系樹脂 10~95 重量%、(B)ポリカーボネート樹脂 0~80 重量%及び(C)無機充填剤 5~60 重量%からなることを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物を提供するものである。

【0017】

まず、本発明のポリカーボネート系樹脂は、一般式(I)

【0018】

【化 13】



【0019】

で表されるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサンジブロック共重合体(以下、PC-PDMS 共重合体 I と略すことがある。)、及び一般式(III)

【0020】

【化 14】

displayed with {In Formula,  $R^{<sup>4</sup>}$ ~ $R^{<sup>7</sup>}$  to show alkyl group of respective carbon number 1~8 or aryl group of carbon number 6~20, being same respectively and being something which differs \*,  $n$  is 1 - 500.  $R^{<sup>8</sup>}$  shows organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic. And, single bond,  $-O-$  or  $-NH-$  it shows A. } it reacts, vis-a-vis the single end reactivity polyorganosiloxane which is displayed monohydric phenol with General Formula (IV) it is something which offers manufacturing method of polycarbonate resin which General Formula (IV) and total 0.1 2~35 parts by weight uses single end and both ends reactivity polyorganosiloxane which are displayed with General Formula (V) 5-fold amount making use of above (mole ratio), at same time vis-a-vis the polycarbonate oligomer 100 parts by weight, makes feature.

Furthermore, it is something which offers polycarbonate resin composition where this invention consists of (A) above-mentioned polycarbonate resin 10~95 weight %, (B) polycarbonate resin 0~80 weight % and (C) inorganic filler 5~60 weight % and makes feature.

【0017】

First, as for polycarbonate resin of this invention, General Formula (I)

【0018】

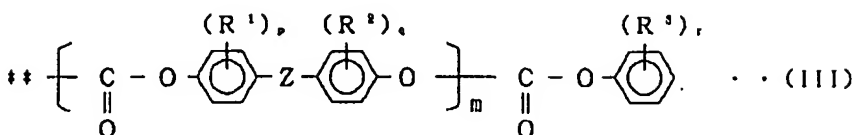
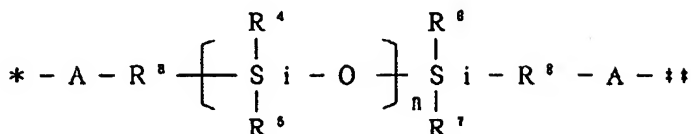
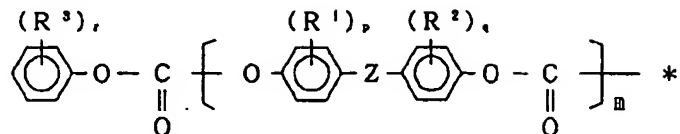
[Chemical Formula 13]

【0019】

So polycarbonate -polyorganosiloxane diblock copolymer which is displayed (Below, PC -PDMS copolymer I abbreviates is.), and general formula (III)

【0020】

[Chemical Formula 14]



【0021】

で表されるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサントリブロック共重合体(以下、PC-PDMS 共重合体 II と略することがある。)を含有することを特徴とする。

ここで、一般式(I)で表される PC-PDMS 共重合体中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子)、炭素数 1~8 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など)又は炭素数 6~20、好ましくは 6~18 のアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基)を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 $p$  及び  $q$  は、0~4 の整数であり、 $m$  は 1~150、好ましくは 3~140、特に好ましくは 5~130 である。

そして、 $Z$  は、単結合、炭素数 1~20、好ましくは 2~18 のアルキレン基又はアルキリデン基(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテリレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数 5~20 のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基(例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など)、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-結合もしくは一般式(II)あるいは(II')

【0022】

【化 15】

【0021】

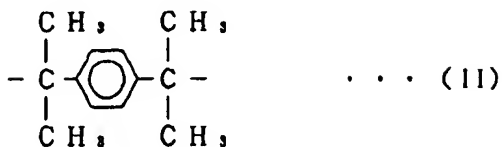
So polycarbonate -polyorganosiloxane triblock copolymer (Below, PC -PDMS copolymer II abbreviates is. ) which is displayed is contained makes feature.

Here, in PC -PDMS copolymer which is displayed with General Formula (I ),  $R^{<sup>1</sup>}$  and  $R^{<sup>2</sup>}$ , respective halogen atom (chlorine atom ,bromine atom ,fluorine atom ,iodine atom ), alkyl group of carbon number 1~8 (Such as for example methyl group ,ethyl group ,propyl group ,n- butyl group ,isobutyl group ,amyl group ,isoamyl group ,hexyl group ) or show aryl group (for example phenyl group ,tolyl group ,xylyl group ,naphthyl group ) of carbon number 6~20, preferably 6~18, it is same respectively and it is possible to be something which differs, as for  $p$  and  $q$  , with the integer of 0 - 4, as for  $m$  1 - 150, it is a preferably 3~140, particularly preferably 5~130.

And, as for  $Z$ , alkylene group of single bond ,carbon number 1~20, preferably 2~18 or [arukiruden ] basis (Such as for example methylene group ,ethylene group ,propylene group ,butylene group ,pentylene group ,hexylene group ,ethylidene group ,isopropylidene group ), cycloalkylene group or cycloalkylidene group of carbon number 5~20 (Such as for example cyclopentylene group ,cyclohexylene group ,cyclopentylidene group ,cyclohexylidene group ), -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- connection or General Formula (II ) or (II' )

【0022】

【Chemical Formula 15】



[0023]

で表される結合を示す。

[0024]

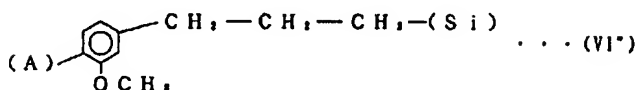
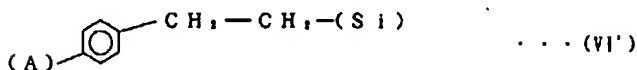
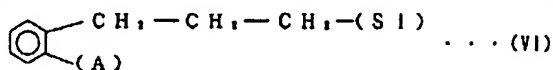
また、 $R^4 \sim R^7$  は、それぞれ炭素数 1~8 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など)又は炭素数 6~20、好ましくは 6~18 のアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基)を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよい。

そして、 $n$  は 1~500、好ましくは 51~500、より好ましくは 101~500 である。

そして、 $R^8$  は脂肪族及び/又は芳香族を含む二価の有機残基(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテリレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など)や、また一般式(VI)、(VI') あるいは(VI'')

[0025]

[化 16]



[0026]

〔式中、(A)及び(Si)は、それぞれ一般式(I)及び(III)のA及びSiの部分に置換される。〕

[0023]

So connection which is displayed is shown.

[0024]

In addition,  $R^{<sup>4</sup>} \sim R^{<sup>7</sup>}$  alkyl group of respective carbon number 1~8 (Such as for example methyl group, ethyl group, propyl group, n-butyl group, isobutyl group, amyl group, isoamyl group, hexyl group) or shows aryl group (for example phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group) of carbon number 6~20, preferably 6~18, it is same respectively and it is something which differs.

And,  $n$  1 - 500, is preferably 51~500, more preferably 101~500.

And, as for  $R^{<sup>8</sup>}$  organic residue of divalent which includes aliphatic and/or aromatic (Such as for example methylene group, ethylene group, propylene group, butylene group, pentylene group, hexylene group, ethylidene group, isopropylidene group, cyclopentylene group, cyclohexylene group, cyclopentylidene group, cyclohexylidene group) and, in addition General Formula (VI), (VI') or (VI'')

[0025]

[Chemical Formula 16]

[0026]

o-allyl phenol residue, p-vinyl phenol residue, eugenol id hi hi di l d i h {R i G l

一般式(III)中のA及びSiと結合することを示す。)で表されるo-アリルフェノール残基,p-ビニルフェノール残基,オイゲノール残基などを示す。

さらに、R<sup>9</sup>は炭素数1~8のアルキル基(例えば、メチル基,エチル基,プロピル基,n-ブチル基,イソブチル基,アミル基,イソアミル基,ヘキシル基など)又は炭素数6~20のアリール基(例えば、フェニル基,トリル基,キシリル基,ナフチル基など)を示す。

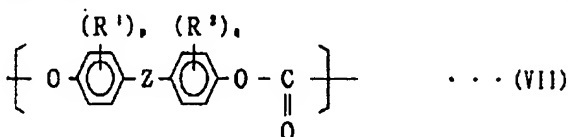
そして、Aは単結合,-O-又は-NH-を示す。

[0027]

前記一般式(I)で表されるPC-PDMS共重合体Iは、主鎖が一般式(VII)

[0028]

[化17]

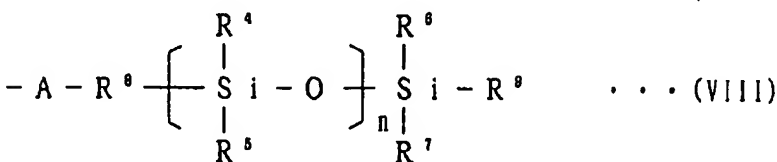


[0029]

[式中、R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup>,Z,p及びqは、前記と同じである。]で表される繰返し単位Iのポリカーボネート(PC)部(A)と、一般式(VIII)

[0030]

[化18]



[0031]

[式中、R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup>,R<sup>8</sup>,R<sup>9</sup>,A及びnは、前記と同じである。]で表される構造単位IIの片末端が封止されたポリオルガノシロキサン(PDMS)部(B)とから構成されるA・B型のジブロックポリマーである。

そして、一般式(VII)で表される繰返し単位IのPC部の片末端は、一般式(IX)

residue etc which is displayed with {Respective General Formula (I) and it connects in Formula, (A) and (Si),with A in general formula (III) and Si it shows. } is shown.

Furthermore, R<sup>9</sup> alkyl group of carbon number 1~8 (Such as for example methyl group ,ethyl group ,propyl group ,n- butyl group ,isobutyl group ,amyl group ,isoamyl group ,hexyl group ) or shows aryl group (Such as for example phenyl group ,tolyl group ,xylyl group ,naphthyl group )of carbon number 6~20.

And, single bond ,-O- or -NH- it shows A.

[0027]

As for PC -PDMS copolymer I which is displayed with aforementioned General Formula (I ),main chain General Formula (VII )

[0028]

[Chemical Formula 17]

[0029]

polycarbonate (PC ) section of repeat unit I which is displayed with {In Formula, R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup>,Z,p and q is same as description above. } (A )with, General Formula (VIII )

[0030]

[Chemical Formula 18]

[0031]

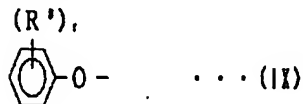
It is a diblock polymer of A\* B type which configuration is done from polyorganosiloxane (PDMS )section (B ) where single end of structural unit II which is displayed with {In Formula, R<sup>4</sup>~R<sup>7</sup>,R<sup>8</sup>,R<sup>9</sup>,A and n is same as description above. }is sealed.

And, as for single end of PC section of repeat unit I which is displayed with General Formula (VII ), General Formula

PC 部の片末端は、一般式(IX)

【0032】

【化 19】



【0033】

で表される一価フェノールに由来する末端基が結合して封止されている。

ここで、一般式(IX)で表される末端基において、R<sup>3</sup> はハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子)、炭素数 1~20 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、tert-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、tert-オクチル基、ノニル基など)、炭素数 6~20、好ましくは 6~18 のアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基など)又は炭素数 7~20 のアリールアルキル基(α, α-ジメチルベンジル基など)を示し、r は 0~5 の整数である。

【0034】

一方、一般式(III) で表される PC-PDMS 共重合体 II 中、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>, m, n, p, q 及び r は、PC-PDMS 共重合体 I の場合と同じである。

この PC-PDMS 共重合体 II は、主鎖が PDMS 部(B)を構成する一般式(X)

【0035】

【化 20】



【0036】

〔式中、R<sup>4</sup>~R<sup>8</sup>, A 及び n は、前記と同じである。〕で表される構造単位 III と、その両端に、前記一般式(VII)

【0037】

【化 21】

(IX)

【0032】

[Chemical Formula 19]

【0033】

So endgroup which derives in monohydric phenol which is displayed connecting, it is sealed.

Here, R<sup>3</sup> halogen atom (chlorine atom, bromine atom, fluorine atom, iodine atom), alkyl group of carbon number 1~20 (Such as for example methyl group, ethyl group, propyl group, n-butyl group, t-butyl group, isobutyl group, t-amyl group, isoamyl group, n-hexyl group, t-octyl group, nonyl group), aryl group of carbon number 6~20, preferably 6~18 (Such as for example phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group) or shows arylalkyl basic (such as dimethyl benzyl group) of carbon number 7~20 in endgroup which is displayed with General Formula (IX), r is integer 0 - 5.

【0034】

In PC-PDMS copolymer II which on one hand, is displayed with general formula (III), the R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>, m, n, p, q and r is same as case of PC-PDMS copolymer I.

As for this PC-PDMS copolymer II, main chain General Formula which PDMS section (B) the configuration is done (X)

【0035】

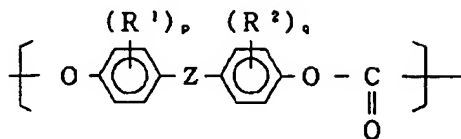
[Chemical Formula 20]

【0036】

In structural unit III and both ends which are displayed with {In Formula, R<sup>4</sup>~R<sup>8</sup>, A and n is same as description above. }, the aforementioned General Formula (VII)

【0037】

[Chemical Formula 21]



• • • (VII)

【0038】

〔式中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{Z}$ ,  $p$  及び  $q$  は、前記と同じである。〕で表される繰返し単位 I の PC 部(A)が結合された A・B・A 型のトリブロックポリマーである。

【0039】

前記 PC-PDMS 共重合体 I 及び II は、通常その製造過程においてホモ PC(つまり繰返し単位 I のみを主鎖とする単重合体)が生成する。

したがって、本発明のポリカーボネート系樹脂は、ホモ PC とのブレンドであって、PC-PDMS 共重合体 I 及び II を含有してなるものである。

このポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量は、10,000~50,000、好ましくは 12,000~40,000 である。

粘度平均分子量が 10,000 未満では、機械的強度が低下する。

また、50,000 を超えると、重合時の溶液粘度が高くなり、製造上好ましくない。

また、射出成形も困難となる。

かつ、ポリカーボネート系樹脂中のポリオルガシロキサン含有率が 0.1~20 重量%、好ましくは 0.2~18 重量%である。

含有率が 0.1 重量%未満では、離型性の向上が見られない。

また、20 重量%を超えると、耐熱性が低下して好ましくない。

【0040】

このような PC-PDMS 共重合体 I 及び II は、種々の手法によって製造することができる。

好ましい製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

この好ましい方法においては、二価フェノール及び一価フェノールの存在下で、ポリカーボネートオリゴマー(以下、PC オリゴマーと略すことがある。)と、一般式(IV)

【0041】

【0038】

It is a triblock polymer of A\* B\* A type where PC section (A) of repeat unit I which is displayed with {In Formula,  $\text{R}^{\text{sup}1}$ ,  $\text{R}^{\text{sup}2}$ ,  $\text{Z}$ ,  $p$  and  $q$  is same as description above. } is connected.

【0039】

homo PC (In other words homopolymer which designates only repeat unit I as main chain) forms aforementioned PC-PDMS copolymer I and II, usually in production process.

Therefore, as for polycarbonate resin of this invention, with blend of homo PC, containing PC-PDMS copolymer I and II, it is something which becomes.

viscosity average molecular weight of this polycarbonate resin, 10,000 - 50,000, is preferably 12,000~40,000.

viscosity average molecular weight decreases under 10,000, mechanical strength.

In addition, when it exceeds 50,000, solution viscosity when polymerizing becomes high, in regard to production is not desirable.

In addition, also injection molding becomes difficult.

At same time, polyorganosiloxane content in polycarbonate resin is 0.1 - 20 weight %, preferably 0.2~18weight %.

Under 0.1 weight %, improvement of mold release property you cannot see content.

In addition, when it exceeds 20 weight %, heat resistance decreasing, it is notdesirable.

【0040】

It can produce this kind of PC-PDMS copolymer I and II, with various technique.

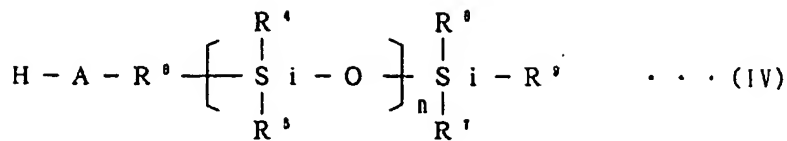
As desirable manufacturing method, you can list method below.

Regarding this preferred method, under existing of bivalent phenol and monohydric phenol, the polycarbonate oligomer (Below, PC oligomer abbreviates is.) with, General Formula (IV)

【0041】

【化 22】

[Chemical Formula 22]



【0042】

〔式中、 $R^4 \sim R^7, R^8, R^9, A$  及び  $n$  は、前記と同じである。〕で表される片末端反応性ポリオルガノシロキサン(以下、片末端反応性 PDMS と略すことがある。)及び一般式(V)

【0042】

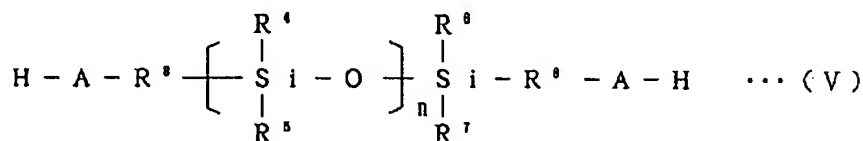
single end reactivity polyorganosiloxane which is displayed with {In Formula,  $R^{<sup>4</sup>} \sim R^{<sup>7</sup>}, R^{<sup>8</sup>}, R^{<sup>9</sup>}, A and n is same as description above. } (Below, single end reactive PDMS abbreviates is. ) and General Formula (V)$

【0043】

【0043】

【化 23】

[Chemical Formula 23]



【0044】

【0044】

〔式中、 $R^4 \sim R^7, R^8, A$  及び  $n$  は、前記と同じである。〕で表される両末端反応性ポリオルガノシロキサン(以下、両末端反応性 PDMS と略すことがある。)を反応させると共に、一価フェノールを一般式(IV)で表される片末端反応性 PDMS に対して5倍量(モル比)以上、好ましくは10倍量、より好ましくは20倍量以上を用い、かつPCオリゴマー100重量部に対して、上記片末端反応性 PDMS 及び両末端反応性 PDMS を合計0.12~35重量部、好ましくは0.2~33重量部を用いることによってPC-PDMS共重合体I及びIIを製造することができる。

As both ends reactivity polyorganosiloxane (Below, both ends reactive PDMS abbreviates is. ) which is displayed with {In Formula,  $R^{<sup>4</sup>} \sim R^{<sup>7</sup>}, R^{<sup>8</sup>}, R^{<sup>9</sup>}, A and n is same as description above. } it reacts, vis-a-vis single end reactive PDMS which is displayed monohydric phenol with General Formula (IV) theabove-mentioned single end reactive PDMS and both ends reactive PDMS total 0.1 2~35parts by weight, preferably 0.2~33 parts by weight is used 5-fold amount makinguse of above (mole ratio) and above preferably 10-fold amount, more preferably 20 volumes, at same time vis-a-vis PC oligomer 100parts by weight, PC -PDMS copolymer I and II can be produced with.$

上記の方法によれば、前述した本発明のポリカーボネート系樹脂を効率よく製造することができ、さらにPCオリゴマー、一価フェノール及び二価フェノールを適宜選択することによって他の種類のPC-PDMS共重合体をも製造することができる。

According to above-mentioned method, produces polycarbonate resin of the this invention which is mentioned earlier efficiently to be possible,also PC -PDMS copolymer of other types can be produced furthermore the PC oligomer, monohydric phenol and bivalent phenol are selected appropriately with.

本発明で用いられる片末端反応性 PDMS と両末端反応性 PDMS の使用割合は、片末端反応性 PDMS 1~99重量%、好ましくは5~99重量%、より好ましくは10~99重量%と、両末端反応性 PDMS 99~1重量%、好ましくは95~1重量%、より好ましくは90~1重量%の比率で用いられる。

portion used of single end reactive PDMS and both ends reactive PDMS which are used with this invention, is used with ratio of single end reactive PDMS 1~99weight %, preferably 5~99weight %, more preferably 10~99weight % and both ends reactive PDMS 99~1weight %, preferably 95~1weight %, more preferably 90~1weight %.

片末端反応性 PDMS が1重量%未満では、離

single end reactive PDMS under 1 weight %, improved effect f ld l i d i b l i l

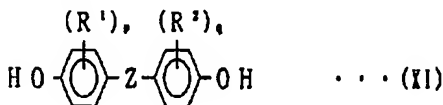
型性の向上効果が少なく好ましくない。

[0045]

ここで、PC-PDMS 共重合体 I 及び II の製造に供される PC オリゴマーは、一般式(VII) で表わされる繰返し単位 I を有し、溶剤法(界面重縮合法)、すなわち塩化メチレンなどの有機溶剤中で公知の酸受容体、一価フェノール(末端停止剤)の存在下、一般式(XI)

[0046]

[化 24]



[0047]

[式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Z, p 及び q は、前記ど同じである。]で表わされる二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応、又は二価フェノールと炭酸ジエステル(例えば、ジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体)とのエステル交換反応によって製造することができる。

上記一般式(XI)で表わされる二価フェノールとしては、様々なものがある。

具体的には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカンとして、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノール F]; 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(4-イソプロピルフェニル)メタン; ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン; ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1-ナフチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称:ビスフェノール A]; 2-メチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-1-メチルフェニル)プロパン; 2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 1-エチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2,2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2,2-

of mold release property is not desirable little.

[0045]

Here, PC oligomer which is offered to production of PC -PDMS copolymer I and II to have repeat unit I which is displayed with General Formula (VII), solvent method (interfacial polymerization method), namely in methylene chloride or other organic solvent under existing of acid acceptor, monohydric phenol (end capping agent) of public knowledge, the General Formula (XI)

[0046]

[Chemical Formula 24]

[0047]

Reaction of bivalent phenol and carbonate diester with bivalent phenol which is displayed with {In Formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Z, p and q description above \* is same. } and carbonate precursor like phosgene (carbonate precursor like for example diphenyl carbonate) with it can produce with transesterification.

There are various ones as bivalent phenol which is displayed with the above-mentioned General Formula (XI).

Concrete, as bis (4 -hydroxyphenyl) alkane, for example bis (4 -hydroxyphenyl) methane {bisphenol F}; 2 and 2 -bis (4 -hydroxyphenyl) phenyl methane; bis (4 -hydroxyphenyl) naphthyl methane; bis (4 -hydroxyphenyl) - (4 -isopropyl phenyl) methane; bis (3 and 5 -dichloro -4- hydroxyphenyl) methane; bis (3 and 5 -dimethyl -4- hydroxyphenyl) methane; 1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) ethane; 1- naphthyl -1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) ethane; 1- phenyl -1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) ethane; 1,2- bis (4 -hydroxyphenyl) ethane; 2,2- bis (4 -hydroxyphenyl) propane {common name :bisphenol A}; 2 -methyl -1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) propane; 2,2- bis (4 -hydroxyphenyl -1- methylphenyl) propane; 2,2- bis (3 and 5 -dimethyl -4- hydroxyphenyl) propane; 1- ethyl -1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) propane; 2,2- bis (3 and 5 -dichloro -4- hydroxyphenyl) propane; 2,2- bis (3 and 5 -dibromo -4- hydroxyphenyl) propane; 2,2- bis (3 -chloro -4- hydroxyphenyl) propane; 2,2- bis (3 -methyl -4- hydroxyphenyl) propane; 2,2- bis (3 -fluoro -4- hydroxyphenyl) propane; 2,2- bis (4 -hydroxyphenyl) butane; 1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) butane; 2,2- bis (4 -hydroxyphenyl) butane {bisphenol B}; 1 and 4 -bis you can list (4 -hydroxyphenyl) butane; 2,2- bis (4 -hydroxyphenyl) pentane; 3,3- bis (4 -hydroxyphenyl) pentane; 4- methyl -2,2- bis (4 -hydroxyphenyl) pentane; 2,2- bis (4 -hydroxyphenyl)

ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン[ビスフェノール B];1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン;3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン;4-メチル-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン;3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン;4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン;1,10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン等が挙げられる。

【0048】

また、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカンとしては、例えば、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1,1-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどが挙げられる。

そして、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン;ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン;ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル;ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン;3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド;ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド;ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキンド;ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキンドなどのジヒドロキシジアリールスルホキンド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのビスフェノールフルオレン、その他チオビスフェノールなどが挙げられる。

さらに、テトラハロゲンビスフェノール類としては、例えば、テトラブロモビスフェノール A,テトラクロロビスフェノール A,テトラフルオロビスフェノール A,テトラヨードビスフェノール A,テトラブロモビスフェノール F,テトラクロロビスフェノール F,テトラクロロビスフェノール B等が挙げられる。

これらの中では、特に、ビスフェノール A が好適に用いられる。

そして、これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0049】

hexane ;3,3- bis (4 -hydroxyphenyl ) hexane ;4,4- bis (4 -hydroxyphenyl ) heptane ;2,2- bis (4 -hydroxyphenyl ) octane ;2,2- bis (4 -hydroxyphenyl ) nonane ;1,10-bis (4 -hydroxyphenyl ) decane etc.

【0048】

In addition, you can list for example 1,1- bis (4 -hydroxyphenyl ) cyclohexane ;1,1- bis (3 and 5 -dichloro -4- hydroxyphenyl ) cyclohexane ;1,1- bis (4 -hydroxyphenyl ) cyclodecane etc as bis (4 -hydroxyphenyl ) cycloalkane .

And, bis (4 -hydroxyphenyl ) sulfone ;bis (3 and 5 -dimethyl -4- hydroxyphenyl ) sulfone ;bis (3 -chloro -4- hydroxyphenyl ) sulfone or other dihydroxy diaryl sulfone , bis (4 -hydroxyphenyl ) ether ;bis (3 and 5 -dimethyl -4- hydroxyphenyl ) ether or other dihydroxy diaryl ethers , 4,4&apos; -dihydroxy benzophenone ;3,3&apos; , 5,5&apos; ; -tetramethyl -4,4&apos; -dihydroxy benzophenone or other dihydroxy diaryl ketones , bis (4 -hydroxyphenyl ) sulfide ;bis (3 -methyl -4- hydroxyphenyl ) sulfide ;bis (3 and 5 -dimethyl -4- hydroxyphenyl ) sulfide or other dihydroxy diaryl sulfides , bis (4 -hydroxyphenyl ) sulfoxide ;bis (3 -methyl -4- hydroxyphenyl ) sulfoxide or other dihydroxy diaryl sulfoxide , 4,4&apos; -dihydroxy biphenyl or other dihydroxy biphenyl , 9 and 9 -bis (4 -hydroxyphenyl ) fluorene or other bisphenol fluorene , in addition you can list thio bisphenol etc.

Furthermore, you can list for example tetrabromobisphenol A ,tetrachloro bisphenol A ,tetrafluoro bisphenol A ,tetra iodo bisphenol A ,tetra bromo bisphenol F,tetrachloro bisphenol F,tetrachloro bisphenol B etc as tetra halogeno bisphenols .

Among these, especially, it can use for ideal bisphenol A .

And, it is possible to use these bivalent phenol , respectively with alone ,in addition combining 2 kinds or more to use it is possible.

【0049】

また、炭酸ジエステルとしては、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物あるいは炭酸アルキルアリール化合物などを用いることができる。

ここで、炭酸ジアリール化合物としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビスフェノール A ビスフェニルカーボネート等が挙げられる。

また、炭酸ジアルキル化合物としては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ビスフェノール A ビスメチルカーボネート等が挙げられる。

そして、炭酸アルキルアリール化合物としては、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート、ビスフェノール A メチルフェニルカーボネート等が挙げられる。

#### 【0050】

PC オリゴマーを溶剤法すなわち界面重縮合法によって製造する場合、前記二価フェノールとホスゲンとを反応させて、反応系内のホスゲンを実質的にすべて反応させることによって PC オリゴマーを得ることができる。

この PC オリゴマーは、上記重縮合反応において、二価フェノールとホスゲンとの反応によって構成される一般式(IV)で表される繰返し単位 I を有する。

すなわち、PC オリゴマーは、二価フェノール 100 に対して、ホスゲン 110~150 のモル比で反応させる。

通常、この反応では、二価フェノールはアルカリ水溶液で添加し、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などの溶剤ならびに必要に応じてトリエチルアミンやトリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの触媒とを所定量比で混合攪拌し、これにホスゲンを吹込んで 1~3 時間、反応温度 30~70 deg C で界面重縮合反応を進めることによって製造することができる。

このときに反応系は発熱するので水冷もしくは氷冷することが好ましい。

また、反応の進行に伴って反応系は酸性側に移行するので、pH 計で測定しながらアルカリ化合物を添加して、pH を 10 以上に保持することが

In addition, diaryl carbonate compound, dialkyl carbonate compound or alkyl aryl carbonate compound etc can be used as carbonate diester.

Here, you can list for example diphenyl carbonate, ditolyl carbonate, bis (chlorophenyl) carbonate, dinaphthyl carbonate, bisphenol A bis phenyl carbonate etc as diaryl carbonate compound.

In addition, you can list for example diethyl carbonate, dimethyl carbonate, dibutyl carbonate, dicyclohexyl carbonate, bisphenol A bis methyl carbonate etc as dialkyl carbonate compound.

And, as alkyl aryl carbonate compound, you can list for example methylphenyl carbonate, ethyl phenyl carbonate, butyl phenyl carbonate, cyclohexyl phenyl carbonate, bisphenol A methylphenyl carbonate etc.

#### 【0050】

When it produces PC oligomer with solvent method namely interfacial polymerization method, theaforementioned bivalent phenol and phosgene reacting, phosgene inside the reaction system substantially it can acquire PC oligomer it reacts entirely with.

This PC oligomer has repeat unit I which is displayed with General Formula (IV) which configuration is done with reaction with bivalent phenol and phosgene in theabove-mentioned condensation polymerization.

namely, PC oligomer reacts with mole ratio of phosgene 110 ~150 vis-a-vis bivalent phenol 100.

Usually, with this reaction, it adds bivalent phenol with aqueous alkali solution, with predetermined proportion it mixes agitates methylene chloride, chlorobenzene, chloroform, carbon tetrachloride or other solvent and according to need triethylamine and trimethyl benzyl ammonium chloride or other catalyst, blows phosgene in this and advances interfacial polymerization with 1 - 3 hours, reaction temperature 30~70 deg C it can produce with.

Because heat emission it does reaction system this time, water cooling or ice cooling it does, it is desirable.

In addition, because reaction system moves to acid side attendant upon theadvance of reaction, while measuring with pH meter, adding alkali compound, keeps pH in 10 or more is

好ましい。

このようにして得られる PC オリゴマーは、数平均分子量が 2,000 以下で、1~10 量体のものである。

なお、上記重縮合反応の際、PC の製造に通常用いられている末端停止剤を加えてもよい。

【0051】

ここで、有機溶媒としては、各種のものがある。

例えば、ジクロロメタン(塩化メチレン);クロホルム;1,1-ジクロロエタン;1,2-ジクロロエタン;1,1,1-トリクロロエタン;1,1,2-トリクロロエタン;1,1,1,2-テトラクロロエタン;1,1,2,2-テトラクロロエタン;ペンタクロロエタン,クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素や、アセトフェノンなどが挙げられる。

これらの有機溶剤は、単独で用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。

また、アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム,水酸化カリウム,水酸化リチウム,水酸化セシウムなどが挙げられる。

これらの中では、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムが好適である。

そして、触媒としては、各種のものをを用いることができる。

具体的には、四級アンモニウム塩,四級ホスホニウム塩あるいは三級アミンなどで、例えば、四級アンモニウム塩としては、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド,トリエチルベンジルアンモニウムクロライド,トリブチルベンジルアンモニウムクロライド,トリオクチルメチルアンモニウムクロライド,テトラブチルアンモニウムクロライド,テトラブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。

また、四級ホスホニウム塩としては、例えば、テトラブチルホスホニウムクロライド,テトラブチルホスホニウムブロマイドなどが、そして、三級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン,トリブチルアミン,N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン,ピリジン,ジメチルアニリンなどが挙げられる。

【0052】

そして、末端停止剤としては、各種のものをを用いることができる。

desirable.

PC oligomer which is acquired in this way, number average molecular weight being 2,000 or below ,is things such as 1 - decamer .

Furthermore, case of above-mentioned condensation polymerization , including the end capping agent which is usually used for production of PC it is good.

[0051]

Here, there are various ones as organic solvent .

for example dichloromethane (methylene chloride ); you can list chloroform ;1,1- dichloroethane ;1,2- dichloroethane ;1,1,1- trichloroethane ;1,1,2- trichloroethane ;1,1,1,2- tetrachloroethane ;1,1,2,2- tetrachloroethane ;penta chloroethane ,chlorobenzene or other chlorinated hydrocarbon and acetophenone etc.

It is possible to use these organic solvent , with alone , in addition combining 2 kinds or more to use it is possible.

Among these, especially methylene chloride is ideal.

In addition, you can list for example sodium hydroxide ,potassium hydroxide ,lithium hydroxide ,cesium hydroxide etc as hydroxide of alkali metal .

Among these, sodium hydroxide and potassium hydroxide are ideal.

And, as catalyst , various ones can be used.

Concretely, with quaternary ammonium salt ,quaternary phosphonium salt or tertiary amine etc, you can list trimethyl benzyl ammonium chloride ,triethyl benzyl ammonium chloride ,tributyl benzyl ammonium chloride ,trioctyl methyl ammonium chloride ,tetra butyl ammonium chloride ,tetra butyl ammonium bromide etc as for example quaternary ammonium salt .

In addition, and, as tertiary amine , as quaternary phosphonium salt , for example triethylamine ,tributyl amine ,N,N- dimethylcyclohexylamine ,pyridine ,dimethyl aniline etc you can list for example tetra butyl phosphonium chloride ,tetra butyl phosphonium bromide etc.

[0052]

And, as end capping agent , various ones can be used.

通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものであり、一価フェノールが用いられる。

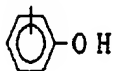
例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ノニルフェノール等が挙げられる。

なお、本発明の PC-PDMS 共重合体 I を製造するには、一般式(XII)

[0053]

[化 25]

(R<sup>1</sup>),



... (XII)

[0054]

[式中、R<sup>1</sup> 及び r は、前記と同じである。]で表される一価フェノールが好ましく用いられる。

[0055]

次に、本発明において、PC-PDMS 共重合体 I の製造に供される一般式(IV)で表される片末端反応性 PDMS は、片末端に反応性基を有し、他の末端が封止されているものである。

特に、反応性基として、フェノール性の OH 基を有するものが好ましく用いられる。

この片末端反応性 PDMS は、種々の手法によって製造することができる。

好ましい製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

すなわち、初めに、アルキルリチウム試薬(例えば、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリレートなど)と環状のジメチルシロキサン(例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなど)とを有機溶媒中で反応させ、一端をジメチルアルキルシロキサン単位により封止し、また他端をジメチルリチウムシロキサン単位によりリビング末端とさせる。

その後、ジメチルクロロシラン、ジメチルブロモシラン等のジアルキルハロゲン化ケイ素と反応させて、片末端水素のポリジメチルシロキサンを得る。

Usually, being something which is used for polymerization of the polycarbonate, it can use monohydric phenol.

You can list for example phenol, p- cresol, p- t- butylphenol, p- t- amyl phenol, p- t- octylphenol, p- cumyl phenol, p- bromophenol, tribromo phenol, nonylphenol etc.

Furthermore, PC -PDMS copolymer I of this invention is produced, General Formula (XII)

[0053]

[Chemical Formula 25]

[0054]

It can use monohydric phenol which is displayed with {In Formula, R<sup>1</sup> and r are same as description above. } desirably.

[0055]

Next, regarding to this invention, single end reactive PDMS which is displayed with the General Formula (IV) which is offered to production of PC -PDMS copolymer I has reactive group in single end, other end is sealed and \* \* it is something which is.

Especially, it can use those which possess OH group of phenolic as reactive group, desirably.

It can produce this single end reactive PDMS, with various technique.

As desirable manufacturing method, you can list method below.

In namely, beginning, alkyl lithium reagent (Such as for example n- butyl lithium, t- butyl lithium, [lithium trimethylsilylate]) with dimethylsiloxane (Such as for example hexamethyl cyclo tri siloxane, octamethylcyclotetrasiloxane) of cyclic reacting in organic solvent, it seals one end with dimethyl alkyl siloxane unit, in addition it designates other end as living end with dimethyl lithium siloxane unit.

After that, reacting with dimethylchlorosilane, dimethyl bromo silane or other dialkyl silicon halide, you obtain poly dimethylsiloxane of the single end hydrogen.

次いで、これに脂肪族不飽和フェノール〔例えば、2-アリルフェノール、4-ヒドロキシステレン、オイゲノール(2-メトキシ-4-アリルフェノール)など〕を反応させ、片末端フェノール性 OH を有する片末端反応性 PDMS を得ることができる。

[0056]

一方、本発明において、PC-PDMS 共重合体 II の製造に供される一般式(V)で表される両末端反応性 PDMS は、両末端に反応性基を有するものである。

特に、反応性基として、フェノール性の OH 基を有するものが好ましく用いられる。

この両末端反応性 PDMS は、種々の手法によって製造することができる。

好ましい製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

すなわち、初めに、環状のジメチルシロキサン(例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなど)とジシロキサンとを反応させて、末端が水素のポリジシロキサンを製造する。

次いで、末端が水素のポリジシロキサンと脂肪族不飽和フェノール〔例えば、2-アリルフェノール、4-ヒドロキシステレン、オイゲノール(2-メトキシ-4-アリルフェノール)など〕とを反応させることによって末端フェノール性 OH を有する両末端反応性 PDMS を容易に得ることができる。

[0057]

本発明において、PC-PDMS 共重合体 I 及び II は、好ましくは、予め製造された前記 PC オリゴマー、前記片末端反応性 PDMS 及び両末端反応性 PDMS とを有機溶媒に溶解させ、二価フェノールのアルカリ金属の水酸化物の水溶液や一価フェノール(末端停止剤)を加え、各種触媒を用い、界面重縮合反応することによって製造することができる。

ここで、該二価フェノールとしては、各種のものをを用いることができるが、好ましくは前記 PC オリゴマーを製造する際に用いられたものと同じ二価フェノールが挙げられる。

また、一価フェノールとしては、同様に、前記 PC オリゴマーを製造する際に用いられたものと同じものでよい。

これらの一価フェノールの総量としては、反応性ポリオルガノシロキサンとのモル比(一価フェノール/反応性ポリオルガノシロキサン)で、5 以上とすることが必要であり、好ましくは 10 以上、よ

Next, aliphatic unsaturated phenol {Such as for example 2-allyl phenol, 4-hydroxystyrene, eugenol (2-methoxy-4-allyl phenol)} reacting to this, it can acquire single end reactive PDMS which possesses single end phenolic OH.

[0056]

On one hand, regarding to this invention, both ends reactive PDMS which is displayed with General Formula (V) which is offered to production of PC-PDMS copolymer II is something which possesses reactive group in both ends.

Especially, it can use those which possess OH group of phenolic as reactive group, desirably.

It can produce this both ends reactive PDMS, with various technique.

As desirable manufacturing method, you can list method below.

In namely, beginning, dimethylsiloxane of cyclic (Such as for example hexamethyl cyclo tri siloxane, octamethylcyclotetrasiloxane) with disiloxane reacting, end produces polydisiloxane of hydrogen.

Next, end both ends reactive PDMS which possesses end phenolic OH polydisiloxane and the aliphatic unsaturated phenol {Such as for example 2-allyl phenol, 4-hydroxystyrene, eugenol (2-methoxy-4-allyl phenol)} of hydrogen it reacts with can be acquired easily.

[0057]

Regarding to this invention, melting aforementioned PC oligomer, aforementioned single end reactive PDMS and both ends reactive PDMS which preferably, beforehand are produced in organic solvent, interfacial polymerization it does PC-PDMS copolymer I and II, including the aqueous solution and monohydric phenol (end capping agent) of hydroxide of alkali metal of bivalent phenol, making use of various catalyst, it can produce with.

Here, various ones can be used as said bivalent phenol, but when producing the preferably aforementioned PC oligomer, you can list same bivalent phenol as those which are used.

In addition, when in same way, producing aforementioned PC oligomer as monohydric phenol, it is possible to be same ones as those which are used.

As total weight of these monohydric phenol, with mole ratio (monohydric phenol / reactivity polyorganosiloxane) of reactivity polyorganosiloxane, it makes 5 or greater, being necessary, it is a preferably 10 or more, more preferably 20

り好ましくは 20 以上である。

そして、本発明では、必要に応じて、分岐剤として、例えば、フロログルシニン;トリメリット酸;1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン;1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ , $\alpha'$ -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン; $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン;イサチンビス(o-クレゾール)等官能基を 3 つ以上有する化合物を用いることもできる。

【0058】

界面重縮合法によって本発明の PC-PDMS 共重合体 I 及び II を含有するポリカーボネート系樹脂を製造する方法について、その一例のフローを図示すると、図 1 のようになる。

すなわち、例えば、界面重縮合法による場合、初めに、有機溶媒中で、二価フェノールとホスゲンとを反応させて予め PC オリゴマーを製造する。

次いで、有機溶媒中で、該 PC オリゴマー、予め製造された片末端反応性 PDMS、両末端反応性 PDMS、一価フェノール(末端停止剤)及び二価フェノールを反応させる。

この反応の際、片末端及び両末端反応性 PDMS は、そのまま又は塩化メチレン溶液で添加する。

また、一価フェノールは、塩化メチレン溶液又はアルカリ水溶液で添加する。

そして、二価フェノールは、アルカリ水溶液で添加する。

これらの添加順序については、特にこだわらないが、二価フェノールを最後に加えるのが望ましい。

反応時間は 30 分~2 時間、また反応温度は 20~40 deg C の範囲である。

PC-PDMS 共重合体 I 及び II は、一例として上記のようにして製造されるが、この製造過程においては、ホモ PC も生成し、反応生成物は、本質的には PC-PDMS 共重合体 I 及び II とホモ PC との混合物として得られる。

本発明のポリカーボネート系樹脂は、PC-PDMS 共重合体 I 及び II を含有してなるものである。

そして、PC-PDMS 共重合体 I 及び II は、前述した通り、PC-PDMS 共重合体 I 及び PC-PDMS 共重合体をそれぞれ単独に製造してから混合してもよい。

or greater .

And, with this invention , for example phloroglucinol ;trimellitic acid ;1,1,1- tris (4 -hydroxyphenyl ) ethane ;1- {;al -methyl -;al - (4 &apos; -hydroxyphenyl ) ethyl } - 4 - {;al ' and;al '-bis (4 &apos;&apos; -hydroxyphenyl ) ethyl } benzene ;;al,the;al ' and;al "-tris (4 -hydroxyphenyl ) - 1, 3 and 5 -tri isopropyl benzene ;isatin bis such as (o-cresol ) to use the compound which 3 or more enamel is done also it is possible functional group as the according to need , branching agent .

【0058】

When flow of one example is illustrated concerning method which produces polycarbonate resin which contains PC -PDMS copolymer I and II of this invention with the interfacial polymerization method , it becomes like Figure 1 .

With namely, for example interfacial polymerization method when, in beginning, in organic solvent , bivalent phenol and the phosgene reacting, it produces PC oligomer beforehand.

single end reactive PDMS ,both ends reactive PDMS ,monohydric phenol which next, in organic solvent , said PC oligomer , is produced beforehand(end capping agent ) and bivalent phenol it reacts.

Case of this reaction, that way or it adds single end and the both ends reactive PDMS , with methylene chloride solution .

In addition, it adds monohydric phenol , with methylene chloride solution or aqueous alkali solution .

And, it adds bivalent phenol , with aqueous alkali solution .

Concerning these addition sequence , especially you do not adhere. It is desirable to add bivalent phenol lastly.

As for reaction time as for 30 min ~2 hours , and reaction temperature it is a range of 20 -40 deg C.

PC -PDMS copolymer I and II is produced as description above as one example , but it forms also homo PC regarding this production process , reaction product essentially is acquired as a blend of PC -PDMS copolymer I and II and homo PC .

polycarbonate resin of this invention , containing PC -PDMS copolymer I and II , is something which becomes.

After and, PC -PDMS copolymer I and II , as mentioned earlier, producing PC -PDMS copolymer I and PC -PDMS copolymer respectively in alone , it is possible to mix.

[0059]

次に、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、(A)前記のポリカーボネート系樹脂、(B)ポリカーボネート樹脂及び(C)無機充填剤からなり、かつ、成分(A)の10~95重量%、成分(B)の0~80重量%及び成分(C)の5~60重量%、好ましくは10~50重量%の配合割合からなる。

ここで、本発明の樹脂組成物を構成する(B)成分のポリカーボネート樹脂(PC)は、前記 PC オリゴマーの時と同様にして、二価フェノールとホスゲン又は炭酸ジエステル化合物とを反応させることによって容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールと炭酸ジエステル(ジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体)とのエステル交換反応などによって製造される。

ここで、二価フェノールとしては、前記の一般式(VII)で表わされる化合物と同じものでよく、また異なるものでもよい。

そして、炭酸ジエステルとしては、前記のジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートなどが挙げられる。

勿論、市販のポリカーボネート樹脂を用いることができる。

[0060]

そして、本発明の樹脂組成物を構成する(C)成分の無機充填剤としては、各種のものが、ポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度あるいは寸法安定性の向上に、また増量を目的に用いられる。

この無機充填剤は、前記したように樹脂組成物中に5~60重量%、好ましくは10~50重量%の割合で配合される。

配合割合が5重量%未満では、剛性が不十分であり、寸法安定性が低下する。

また、60重量%を超えると、混練が困難乃至不可能となり好ましくない。

ここで、無機充填剤としては、例えば、チタン酸カリウムウイスカー、鉱物繊維(例えば、ロックウール)、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維(例えば、ステンレス繊維)、ホウ酸アルミニウムウイスカー、窒化ケイ素ウイスカー、ボロン繊維、テトラ

[0059]

Next, polycarbonate resin composition of this invention consists of (A) aforementioned polycarbonate resin, (B) polycarbonate resin and (C) inorganic filler, at same time, consists of 0 - 80 weight % of 10 - 95 weight %, component (B) of component (A) and proportion of 5 - 60 weight %, preferably 10~50weight % of component (C).

Can produce bivalent phenol and phosgene or dicarbonate compound easily it reacts with here, polycarbonate resin (PC) of (B) component which resin composition of this invention the configuration is done to similar to time of aforementioned PC oligomer.

Or it is produced with bivalent phenol and carbonate diester (carbonate precursor like diphenyl carbonate) with transesterification etc in namely, for example methylene chloride or other solvent, acid acceptor of public knowledge and under existing of the molecular weight regulator, by reaction with bivalent phenol and carbonate precursor like phosgene.

Here, it is possible to be same ones as compound which is displayed with aforementioned General Formula (VII) as bivalent phenol, to be something which in addition differs it is possible.

And, as carbonate diester, you can list aforementioned diphenyl carbonate or other diaryl carbonate and dimethyl carbonate, diethyl carbonate or other dialkyl carbonate etc.

Of course, commercial polycarbonate resin can be used.

[0060]

There are various ones and, configuration is done resin composition of this invention as inorganic filler of (C) component which, in mechanical strength of polycarbonate resin composition or improvement of dimensional stability, in addition can use increased weight for objective.

This inorganic filler, as before inscribed, in resin composition is combined at ratio of 5 - 60 weight %, preferably 10~50weight %.

proportion decreases under 5 weight %, stiffness being insufficient, the dimensional stability.

In addition, when it exceeds 60 weight %, kneading becomes difficult to impossible and is not desirable.

Here, for example potassium titanate whisker, mineral fiber (for example rock wool), glass fiber, carbon fiber, metal fiber (for example stainless steel fiber), you can list aluminum borate whisker, silicon nitride whisker, boron fiber, tetra pot condition zinc oxide whisker, talc, clay,

ポット状酸化亜鉛ウイスキー、タルク、クレイ、マイカ、パールマイカ、アルミ箔、アルミナ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスパール、カーボンブラック、黒鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛、シリカ、アスベスト、石英粉等が挙げられる。

これらの無機充填剤は、予め表面処理を施してもよく、また無処理であっても差し支えない。

その表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤系、高級脂肪酸系、脂肪酸金属塩系、不飽和有機酸系、有機チタネート系、樹脂酸系、ポリエチレングリコール系等の各種処理剤での化学的または物理的表面処理を挙げることができる。

【0061】

これらの中で、繊維状フィラーであるガラス繊維としては、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス等を原料としたいずれをも好適に用いることができる。

このガラス繊維の長さは、好ましくは 0.1~8mm、より好ましくは 0.3~6mm の範囲にあるものであって、繊維径は 0.1~30  $\mu$ m、好ましくは 0.5~25  $\mu$ m である。

そして、これらのガラス繊維の形態は、特に制限はなく、例えば、ロービング、ミルドファイバー、チョップドストランドなど、いずれの形態のものも用いることができる。

また、これらのガラス繊維は単独でも二種以上を組み合わせ用いることができる。

さらに、これらのガラス繊維は、ポリカーボネート系樹脂との接着性をよくする目的で、表面処理剤で表面処理したのち、適当な集束剤で集束処理したものを好適に用いることが望ましい。

ここで、表面処理剤としては、例えば、アミノシラン系、エポキシシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系等のシラン系、チタネート系、アルミニウム系、クロム系、ジルコニウム系、ホウ素系カップリング剤などが挙げられる。

これらの中では、シラン系カップリング剤及びチタネート系カップリング剤、特にシラン系カップリング剤が好適である。

ガラス繊維を上記表面処理剤で処理する方法については特に制限はなく、従来用いられている方法、例えば、水溶液法、有機溶媒法、スプレ

mica, pearl mica, aluminum foil, alumina, glass flake, glass beads, glass balloon, carbon black, graphite, calcium carbonate, calcium sulfate, calcium silicate, titanium dioxide, zinc sulfide, zinc oxide, silica, asbestos, quartz decimeter etc as inorganic filler.

These inorganic filler may administer surface treatment beforehand, in addition even with untreated do not become inconvenient.

As surface treatment agent, for example silane coupling agent system, higher aliphatic acid system, aliphatic acid metal salt system, unsaturated organic acid system, organotitanate system and resin acid system, chemical or physical surface treatment with polyethylene glycol or other various treatment agent can be listed.

[0061]

Among these, you can use in each case designates alkali-containing glass, low alkali glass, nonalkaline glass etc as the starting material as glass fiber which is a fibrous filler, for ideal.

As for length of this glass fiber, being something which is range of the preferably 0.1~8mm, more preferably 0.3~6mm, as for fiber diameter they are 0.1 - 30  $\mu$ m, preferably 0.5~25  $\mu$ m.

And, as for form of these glass fiber, as for especially restriction it is not, can use, those of each form such as for example roving, milled fiber, chopped strand.

In addition, combining 2 kinds or more you can use these glass fiber even with the alone.

Furthermore, these glass fiber, with objective which adhesiveness of polycarbonate resin is improved, with surface treatment agent surface treatment after doing, focusing were treated use those which with suitable bundle binder (greige goods), it is desirable.

Here, you can list for example aminosilane system, epoxysilane, vinyl silane, acrylic silane or other silane, titanate, aluminum, chromium system, zirconium system and the boron coupling agent etc as surface treatment agent.

Among these, silane coupling agent and titanate coupling agent, especially silane coupling agent are ideal.

Concerning method which treats glass fiber with above-mentioned surface treatment agent method where there is not especially restriction, is until recently used. method of

一法など任意の方法を用いることができる。

また、集束剤としては、例えば、ウレタン系、アクリル系、アクリロニトリル-スチレン系共重合体系、エポキシ系などがあり、いずれも用いることができる。

これらの集束剤を用いてガラス繊維を集束処理する方法については、特に制限はなく、従来慣用されている方法例えば、浸漬塗り、ローラ塗り、吹き付け塗り、流し塗り、スプレー塗りなど任意の方法を用いることができる。

【0062】

そして、炭素繊維としては、一般にセルロース繊維、アクリル繊維、リグニン、石油あるいは石炭系特殊ピッチ等を原料として焼成によって製造されたものであり、耐炎質、炭素質あるいは黒鉛質等の種々のタイプのものがある。

炭素繊維の長さは、通常ペレット中で 0.01~10mm の範囲にあり、繊維径は 5~15  $\mu$ m である。

この炭素繊維の形態は、特に制限はなく、例えば、ロービング、ミルドファイバー、チョップドストランド、ストランドなど各種のものが挙げられる。

なお、炭素繊維の表面は、上記共重合体との親和性を高めるために、エポキシ樹脂やウレタン樹脂等で表面処理されていてもよい。

【0063】

なお、本発明の樹脂組成物には、前記(A)、(B)及び(C)成分以外に、必要に応じて、本発明の目的を阻害しない範囲で、(D)成分として、各種の添加剤又はその他の合成樹脂、エラストマー等を配合することができる。

先ず、添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系、リン酸エステル系、アミン系等の酸化防止剤、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、例えば、ヒンダードアミン系などの光安定剤、例えば、脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコンオイル、ポリエチレンワックス等の内部滑剤、離型剤、常用の難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。

【0064】

また、その他の合成樹脂として

In addition, for example polyester (Such as polyethylene terephthalate , [horibuchirenterefutareeto ] ), polycarbonate or other each resin other than polycarbonate

option such as for example aqueous solution method ,organic solvent method ,spray method can be used.

In addition, there is a for example urethane , acrylic , acrylonitrile -styrenic copolymeric , epoxy etc bundle binder (greige goods ) as, in each case canuse.

There is not especially restriction concerning method which the glass fiber focusing is treated making use of these bundle binder (greige goods ) , it can use method of option such as method for example dip coating , roller painting , spraying , flow painting , spary painting which common use is doneuntil recently.

【0062】

And, as carbon fiber , generally being something which is produced withcalcining with cellulose fiber ,acrylic fiber ,lignin ,petroleum or coal-based special pitch etc as starting material ,fire resistance quality, it is things such as carbonaceous or graphitic or other various type .

As for length of carbon fiber , of usually in pellet there is arange 0.01 - 10 mm , fiber diameter is 5 - 15;mu m .

As for form of this carbon fiber , as for especially restriction it isnot, can list various ones such as for example roving ,milled fiber ,chopped strand ,strand .

Furthermore, surface of carbon fiber may be done, in order to raise the affinity of above-mentioned copolymer , surface treatment with such as epoxy resin and urethane resin .

【0063】

Furthermore, in range which description above (A ) , other than the(B ) and (C ) component , inhibition does not do objective of according to need , this invention , to resin composition of this invention , various additive or other synthetic resin ,elastomer etc can becombined as (D ) component .

First, you can list for example hindered phenol type ,phosphite ester system and phosphate ester-based ,amine type or other antioxidant , for example benzotriazole type ,benzophenone type or other ultraviolet absorber , for example hindered amine type or other photostabilizer , for example aliphatic carboxylic acid ester type ,paraffin type ,silicone oil ,polyethylene wax or other interior lubricant , mold release , usual flame retardant , flame retardant auxiliary agent , antistatic agent , colorant etc as the additive .

【0064】

は、例えば、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)、ポリアミド、ポリアリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、AS 樹脂、ABS 樹脂及び上記(A)成分であるポリカーボネート以外のポリカーボネート等の各樹脂を挙げることができる。

そして、エラストマーとしては、例えば、イソブチレン-イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル型のエラストマーであるMBS、MAS 等が挙げられる。

【0065】

本発明の樹脂組成物は、前記の各成分(A)、(B)及び(C)と、必要に応じて(D)を配合し、混練することによって得ることができる。

そして、該配合及び混練には、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、2 軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等を用いて行うことができる。

なお、混練に際しての加熱温度は、通常 250~300 deg C の範囲で選ばれる。

かくして得られる樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形等を適用することができ、各種成形品を製造するのに供することができる。

【0066】

【実施例】

更に、本発明を製造例、実施例及び比較例により、詳しく説明する。

which is a polyamide ,polyarylate ,polyethylene ,polypropylene ,polymethylmethacrylate ,polystyrene ,AS resin ,ABS resin and an above-mentioned (A ) component can be listed as theother synthetic resin .

And, as elastomer , you can list MBS ,MAS etc which is a elastomer of for example isobutylene -isoprene rubber ,styrene -butadiene rubber ,ethylene -propylene rubber ,acrylic elastomer ,polyester elastomer , [horiamido ] elastomer ,core Shell type.

【0065】

resin composition of this invention , aforementioned each component (A ) , (B ) and (C ) with , combines according to need (D ) , kneads it can acquire with .

And, in said combination and kneading , method usually of beingused. It does making use of for example ribbon blender ,Henschel mixer ,Banbury mixer ,drum tumbler ,single screw extruder ,twin screw extruder ,cokneader ,multiple screw extruder etc it is possible .

Furthermore, heating temperature in case of kneading is chosen in range of usually 250 - 300 deg C.

Offering/accompanying it is possible in order resin composition which isacquired in this way , applies known various molding method , for example injection molding ,hollow molding ,extrusion molding ,compression molding ,calender molding ,rotational molding etc be able to do, toproduce various molded article .

【0066】

[Working Example(s)]

Furthermore, this invention is explained in detail with Production Example ,Working Example and Comparative Example .

## 製造例 1

[PC オリゴマーの製造] 400 リットルの 5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液に、60kg のビスフェノール A を溶解し、ビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

次いで、室温に保持したこのビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶液を 138 リットル/時間の流量で、また、塩化メチレンを 69 リットル/時間の流量で、内径 10mm、管長 10m の管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して 10.7kg/時間の流量で吹き込み、3 時間連続的に反応させた。

ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を 25 deg C に保った。

また、排出液の pH は 10~11 を示すように調整した。

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離、除去し、塩化メチレン相 (220 リットル) を採取し、PC オリゴマー (濃度 317g/リットル) を得た。

ここで得られた PC オリゴマーの重合度は 2~4 であり、クロロホルム基の濃度は 0.7N であった。

【0067】

## 製造例 2-1

[反応性 PDMS-A (片末端タイプ) の合成] ブチルリチウム 1.73g (0.027 モル) をテトラヒドロフラン (THF) 350 ミリリットルに溶解し、0 deg C 以下に保った。

また、ヘキサメチルシクロトリシロキサン 300g (1.35 モル) を THF 170 ミリリットルに溶解し、0 deg C 以下に保った。

両者を混合し、0 deg C 以下に保ち、10 時間攪拌した。

その後、ジメチルクロロシラン 2.55g (0.027 モル) 及びシクロヘキサン 320 ミリリットルを加え、さらに 10 時間攪拌した。

溶媒を蒸発除去し、オイル状の沈澱物を得た。

得られた沈澱物をろ過した後、150 deg C, 3torr で真空蒸発し、低沸点物を除きオイルを得た。

次いで、2-アリルフェノール 60g と塩化白金-アルコラート錯体としてのプラチナ 0.0014g との混合

## Production Example 1

{Production of PC oligomer} bisphenol A of 60 kg was melted in 5 weight % sodium hydroxide water solution of 400 liter, sodium hydroxide water solution of bisphenol A was manufactured.

Next, sodium hydroxide water solution of this bisphenol A which is kept in room temperature with the flow of 138 liter/hr, in addition, with flow of 69 liter/hr, it introduced methylene chloride into tubular reactor of inner diameter 10mm, tube length 10m through orifice plate, laminar flow did phosgene in this and reacted to recording and 3 hours continuous with flow of 10.7 kg/hr.

tubular reactor which is used here had become duplex tube, in jacketed portion maintained discharge temperature of reaction mixture at 25 deg C through cooling water.

In addition, as shown 10 - 11, you adjusted pH of discharged liquid.

By standing doing reaction mixture which it acquires in this way, it separated, removed aqueous phase, methylene chloride phase (220 liter) recovered, acquired the PC oligomer (concentration 317 g/liter).

As for degree of polymerization of PC oligomer which is acquired here with 2 - 4, as for concentration of chloroformate group they were 0.7 N.

【0067】

## Production Example 2-1

tetrahydrofuran (THF) it melted {Synthesis of reactive PDMS -A (single end type)} butyl lithium 1.73g (0.027 mole) in 350 ml, maintained 0 deg C or less.

In addition, it melted hexamethyl cyclo tri siloxane 300g (1.35 mole) in THF 170ml, maintained 0 deg C or less.

It mixed both, maintained 0 deg C, or less 10 hours agitated.

After that, furthermore 10 hours it agitated including dimethylchlorosilane 2.55g (0.027 mole) and cyclohexane 320ml.

solvent evaporation removal was done, precipitate of oil was acquired.

After filtering precipitate which it acquires, vacuum evaporation it did with 150 deg C, 3torr, it acquired oil excluding low boiling substance.

Next, in blend of platina 0.0014g 2-allyl phenol 60g and as platinum chloride -al \* Ra jp7 complex, oil 294g which is

物に、上記で得られたオイル 294g を 90 deg C の温度で添加した。

この混合物を 90~115 deg C の温度に保ちながら 3 時間攪拌した。

生成物を塩化メチレンで抽出し、80%の水性メタノールで 3 回洗浄し、過剰の 2-アリルフェノールを除いた。

その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で 115 deg C の温度まで溶剤を留去した。

得られた片末端フェノール PDMS は、NMR の測定により、ジメチルシラノオキシ単位の繰返し数は 150 であった。

【0068】

#### 製造例 2-2

〔反応性 PDMS-B(片末端タイプ)の合成〕製造例 2-1 において、ブチリチウム 1.73g をリチウムトリメチルシリレート 3.26g(0.034 モル)に、また、ジメチルクロロシラン 2.55g を 3.21g(0.034 モル)に変えた以外は、製造例 2-1 と同様に実施した。

得られた片末端フェノール PDMS は、NMR の測定により、ジメチルシラノオキシ単位の繰返し数は 120 であった。

【0069】

#### 製造例 2-3

〔反応性 PDMS-C(片末端タイプ)の合成〕製造例 2-1 において、ブチリチウム 1.73g を 3.20g(0.05 モル)に、また、ジメチルクロロシラン 2.55g を 4.73g(0.05 モル)に変えた以外は、製造例 2-1 と同様に実施した。

得られた片末端フェノール PDMS は、NMR の測定により、ジメチルシラノオキシ単位の繰返し数は 80 であった。

【0070】

#### 製造例 2-4

〔反応性 PDMS-D(両末端タイプ)の合成〕オクタメチルシクロテトラシロキサン 1,483g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 18.1g 及び 86%硫酸 35g を混合し、室温で 17 時間攪拌した。

その後、オイル相を分離し、炭酸水素ナトリウム 25g を加え、1 時間攪拌した。

ろ過した後、150 deg C, 3torr で真空蒸留し、低沸点物を除いた。

acquired at description above was added with the temperature of 90 deg C.

While maintaining this blend at temperature of 90 - 115 deg C, 3 hours it agitated.

It extracted product with methylene chloride, thrice washed with 80%aqueous methanol, excess excluded 2-allyl phenol.

product was dried with anhydrous sodium sulfate, in vacuum solvent was removed to temperature of 115 deg C.

As for single end phenol PDMS which it acquires, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit 150 was with measurement of nmr.

【0068】

#### Production Example 2- 2

In {Synthesis of reactive PDMS -B (single end type) } Production Example 2- 1, butyl lithium 1.73g [richiumutorimechirushireeto] in 3.26 g (0.034 mole), in addition, other than changing dimethylchlorosilane 2.55g into 3.21 g (0.034 mole), it executed in sameway as Production Example 2- 1.

As for single end phenol PDMS which it acquires, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit 120 was with measurement of nmr.

【0069】

#### Production Example 2- 3

In {Synthesis of reactive PDMS -C (single end type) } Production Example 2- 1, butyl lithium 1.73g in 3.20 g (0.05 mole), in addition, other than changing dimethylchlorosilane 2.55g into 4.73 g (0.05 mole), it executed in same way as Production Example 2- 1.

As for single end phenol PDMS which it acquires, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit 80 was with measurement of nmr.

【0070】

#### Production Example 2- 4

It mixed {Synthesis of reactive PDMS -D (both ends type) } octamethylcyclotetrasiloxane 1,483g, 1,1,3,3- tetramethyl disiloxane 18.1g and 86% sulfuric acid 35g, 17 hours agitated with room temperature.

After that, it separated oil phase, 1 hour it agitated including the sodium hydrogen carbonate 25g.

After filtering, vacuum distillation it did with 150 deg C, 3torr, excluded low boiling substance.

次いで、2-アリルフェノール 60g と塩化白金-アルコラート錯体としてのプラチナ 0.0014g との混合物に、上記で得られたオイル 294g を 90 deg C の温度で添加した。

この混合物を 90~115 deg C の温度に保ちながら 3 時間撹拌した。

生成物を塩化メチレンで抽出し、80%の水性メタノールで 3 回洗浄し、過剰の 2-アリルフェノールを除いた。

その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で 115 deg C の温度まで溶剤を留去した。

得られた両末端フェノール PDMS は、NMR の測定により、ジメチルシラノキシ単位の繰返し数は 150 であった。

[0071]

#### 製造例 2-5

{反応性 PDMS-E(両末端タイプ)の合成}製造例 2-4 において、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンを 96g に変えた以外は、製造例 2-4 と同様の実施した。

得られた両末端フェノール PDMS は、NMR の測定により、ジメチルシラノキシ単位の繰返し数は 30 であった。

[0072]

#### 実施例 1

{ポリカーボネート系樹脂(PC-PDMS 共重合体 A と称す。)の合成}製造例 2-1 で得た反応性 PDMS-A45g(0.0040 モル)及び反応性 PDMS-D45g(0.0040 モル)を塩化メチレン 2 リットルに溶解させ、製造例 1 で得た PCオリゴマー 10 リットルと混合した。

そこへ、水酸化ナトリウム 56g を水 1 リットルに溶解させたものと、トリエチルアミン 5.7cc を加え、500rpm で室温にて 1 時間撹拌した。

その後、ビスフェノール A のアルカリ溶液(ビスフェノール A 650g、水酸化ナトリウム 378g、水 4.5 リットル)に、塩化メチレン 4 リットル及び p-tert-ブチルフェノール 119g(0.793 モル)を加え、500rpm で室温にて 1 時間撹拌した。

しかる後、塩化メチレン 8 リットルを加え、さらに水 5 リットルで水洗、0.01 規定水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルでアルカリ洗浄、0.1 規定塩酸 5 リットルで酸洗浄及び水 5 リットルで水洗(2 回)を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体 A を得た。

Next, in blend of platina 0.0014g 2-allyl phenol 60g and as platinum chloride-al \* Ra jp7 complex ,oil 294g which is acquired at description above was added with the temperature of 90 deg C.

While maintaining this blend at temperature of 90 - 115 deg C, 3 hours it agitated.

It extracted product with methylene chloride , thrice washed with 80%aqueous methanol , excess excluded 2-allyl phenol .

product was dried with anhydrous sodium sulfate , in vacuum solvent was removed to temperature of 115 deg C.

As for both ends phenol PDMS which it acquires, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit 150 was with measurement of nmr .

[0071]

#### Production Example 2- 5

In {Synthesis of reactive PDMS -E (both ends type ) } Production Example 2- 4, other than 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl disiloxane changed both into 96 g, it executed in same way as Production Example 2- 4.

As for both ends phenol PDMS which it acquires, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit 30 was with measurement of nmr .

[0072]

#### Working Example 1

reactive PDMS -A45g which is acquired with {Synthesis of polycarbonate resin (It names PC -PDMS copolymer A. ) } Production Example 2- 1 (0.0040 mole ) and melting reactive PDMS -D45g (0.0040 mole ) in methylene chloride 2liter , it mixed with PC oligomer 10liter which it acquires with the Production Example 1.

With 500 rpm 1 hour it agitated with room temperature to there, including thing and triethylamine 5.7cc which melt sodium hydroxide 56g in water 1 liter .

After that, to alkali solution (bisphenol A 650g, sodium hydroxide 378g, water 4.5 liter ) of bisphenol A , with 500 rpm 1 hour it agitated with room temperature including methylene chloride 4liter and p- t- butylphenol 119g (0.793 mole ) .

After that, furthermore with water 5 liter with water wash , 0.01 normal sodium hydroxide water solution 5liter with the alkali washing , 0.1 normal hydrochloric acid 5liter water wash (twice ) sequential was done with acid washing and water 5 liter including methylene chloride 8liter , methylene chloride was removed lastly, PC -PDMS copolymer A of flake was acquired

[0073]

## 実施例 2

〔ポリカーボネート系樹脂(PC-PDMS 共重合体 B と称す。)の合成〕実施例 1 において、反応性 PDMS として、反応性 PDMS-C191g(0.0228 モル)及び反応性 PDMS-D46g(0.0040 モル)を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体 B を得た。

## 実施例 3

〔ポリカーボネート系樹脂(PC-PDMS 共重合体 C と称す。)の合成〕実施例 1 において、反応性 PDMS として、反応性 PDMS-A95g(0.0084 モル)及び反応性 PDMS-E285g(0.115 モル)を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体 C を得た。

[0074]

## 実施例 4

〔ポリカーボネート系樹脂(PC-PDMS 共重合体 D と称す。)の合成〕実施例 1 において、反応性 PDMS として、反応性 PDMS-B370g(0.041 モル)及び反応性 PDMS-D370g(0.022 モル)を用い、p-tert-ブチルフェノール 199g を p-クミルフェノール 103g(0.485 モル)に変えた以外は、実施例 1 と同様に実施し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体 D を得た。

[0075]

## 実施例 5

〔ポリカーボネート系樹脂(PC-PDMS 共重合体 E と称す。)の合成〕実施例 1 において、反応性 PDMS として、反応性 PDMS-A37g(0.0033 モル)及び反応性 PDMS-D148g(0.013 モル)を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体 E を得た。

## 実施例 6

〔ポリカーボネート系樹脂(PC-PDMS 共重合体 F と称す。)の合成〕実施例 1 において、反応性 PDMS として、反応性 PDMS-A6g(0.00053 モル)及び反応性 PDMS-D17g(0.0015 モル)を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体 F を得た。

[0076]

## 比較例 1

〔ポリカーボネート系樹脂(PC-PDMS 共重合体 G と称す。)の合成〕実施例 1 において、反応性

flake was acquired.

[0073]

## Working Example 2

In {Synthesis of polycarbonate resin (It names PC -PDMS copolymer B. ) } Working Example 1, as reactive PDMS , reactive PDMS -C191g (0.0228 mole ) and other than using the reactive PDMS -D46g (0.0040 mole ) , it executed in same way as Working Example 1, acquired PC -PDMS copolymer B of flake .

## Working Example 3

In {Synthesis of polycarbonate resin (It names PC -PDMS copolymer C. ) } Working Example 1, as reactive PDMS , reactive PDMS -A95g (0.0084 mole ) and other than using the reactive PDMS -E285g (0.115 mole ) , it executed in same way as Working Example 1, acquired PC -PDMS copolymer C of flake .

[0074]

## Working Example 4

In {Synthesis of polycarbonate resin (It names PC -PDMS copolymer D. ) } Working Example 1, as reactive PDMS , reactive PDMS -B370g (0.041 mole ) and making use of the reactive PDMS -D370g (0.022 mole ) , other than changing p-tert-butylphenol 199g into p-cumyl phenol 103 g (0.485 mole ) , it executed in same way as Working Example 1, acquired PC -PDMS copolymer D of flake .

[0075]

## Working Example 5

In {Synthesis of polycarbonate resin (It names PC -PDMS copolymer E. ) } Working Example 1, as reactive PDMS , reactive PDMS -A37g (0.0033 mole ) and other than using the reactive PDMS -D148g (0.013 mole ) , it executed in same way as Working Example 1, acquired PC -PDMS copolymer E of flake .

## Working Example 6

In {Synthesis of polycarbonate resin (It names PC -PDMS copolymer F. ) } Working Example 1, as reactive PDMS , reactive PDMS -A6g (0.00053 mole ) and other than using the reactive PDMS -D17g (0.0015 mole ) , it executed in same way as Working Example 1, acquired PC -PDMS copolymer F of flake .

[0076]

## Comparative Example 1

In {Synthesis of polycarbonate resin (It names PC -PDMS copolymer G. ) } Working Example 1, as reactive PDMS ,

PDMSとして、反応性 PDMS-D185g のみを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体 G を得た。

実施例 1~6 及び比較例 1 で得られた PC-PDMS 共重合体 A~F 及び PC-PDMS 共重合体 G について、PDMS の含有率、粘度平均分子量及び流れ値を測定した。

その結果を第 1 表に示す。

【0077】

【表 1】

第 1 表

	PC-PDMS 共重合体	PDMS含有率 (wt%)	粘度平均 分子量 M <sub>v</sub>	流れ値 ( $\times 10^{-2}$ ml/s)
実施例 1	A	2	15.000	60
実施例 2	B	4	15.000	88
実施例 3	C	8	15.200	79
実施例 4	D	15	21.100	> 100
実施例 5	E	4	15.100	68
実施例 6	F	0.5	15.000	41
比較例 1	G	4	15.000	40

【0078】

なお、PDMS 含有率、粘度平均分子量及び流れ値の測定は、次に従った。

1:PDMS 含有率

<sup>1</sup>HNMR で 1.7ppm に見られるビスフェノール A のイソプロピルのメチル基のピークと、0.2ppm に見られるジメチルシロキサン（PDMS）のメチル基のピークとの強度比から求めた。

2:粘度平均分子量(M<sub>v</sub>)

ウベローデ型粘度管を用い、20 deg C における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[ $\eta$ ]を求めた後、次式にて算出した。

other than using only reactive PDMS -D185g, it executed in same way as Working Example 1, acquired PC -PDMS copolymer G of the flake .

content , viscosity average molecular weight and flow number of PDMS were measured concerning the PC -PDMS copolymer A~F and PC -PDMS copolymer G which are acquired with Working Example 1~6 and Comparative Example 1.

Result is shown in Table 1 .

【0077】

[Table 1]

【0078】

Furthermore, you followed measurement of PDMS content , viscosity average molecular weight and flow number ,next.

1:PDMS content

peak of methyl group of isopropyl of bisphenol A which with <sup>1</sup>Hnmr is seen in 1.7 ppm and peak of methyl group of dimethylsiloxane which is seen in 0.2 ppm it sought from intensity ratio .

2:viscosity average molecular weight (M<sub>v</sub>)

Making use of Ubbelohde viscometer tube , it measured viscosity of methylene chloride solution in 20 deg C, from this after seeking intrinsic viscosity [ $\eta$ ], it calculated with the next formula .

[ $\eta$ ] =  $1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.833}$ : 流れ値

[ $\eta$ ] =  $1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.833}$ : flow number

JIS K-7210に準拠し	て測定し	た。
It conforms to JIS K- 7210	* It measures	It is.

【0079】

実施例 7~14 及び比較例 2~7

PC-PDMS 共重合体 A~E,G、ポリカーボネート樹脂(PC 樹脂)[出光石油化学(株)製タフロン A1500]及び無機充填剤を第 2 表に示す割合で配合し、30mm ペント付き押出機によってペレット化した。

なお、無機充填剤としては、GF[旭ファイバーグラス(株)製 MA-409C]及びCF[東邦レーヨン(株)製 HTA-C6-CS]を用い、押出機の原料樹脂のホッパー供給位置よりも下流側から供給した。

そして、実施例 2 及び比較例 3 には、酸化防止剤として、トリスノニルフェニルホスファイト 200ppm を加え、ペレット化した。

また、比較例 3 には、シリコンオイル[東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製 SH200-350]を 5,000ppm を加え、ペレット化した。

得られたペレットは、射出成形機を用いて、280~300 deg C の成形温度で成形して試験片を作製した。

各ペレットについては、流れ値及び離型圧を、また、試験片については、破断強度を測定した。

その結果を第 3 表に示す。

【0080】

【表 2】

【0079】

Working Example 7~14 and Comparative Example 2~7

PC -PDMS copolymer A~E,G, polycarbonate resin (PC resin ) {Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953 ) make Toughlon A1500 } and it combined at ratio which shows inorganic filler in Table 2 , pelletizing did with 30 mm vented extruder .

It supplied from downstream side GF {Asahi Fiber Glass Co., Ltd. make MA-409C } and making use of CF {Toho Rayon Co., Ltd. make HTA-C6-cs } , in comparison with hopper feed position of starting material resin of extruder furthermore, as inorganic filler .

And, to Working Example 2 and Comparative Example 3, pelletizing it did as antioxidant ,including tris nonyl phenyl phosphite 200ppm .

In addition, silicone oil {Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486 ) make SH200-350 } pelletizing was done in Comparative Example 3 including 5,000 ppm .

pellet which it acquires forming with molding temperature of 280 - 300 deg C making use of injection molding machine , produced test piece .

Concerning each pellet , flow number and mold release pressure , in addition, break strength was measured concerning test piece .

Result is shown in Table 3 .

【0080】

[Table 2]

第 2 表

	P C - P D M S 共重合体		P C 樹脂	無機充填剤	
	種 類	配合割合 (wt%)	配合割合 (wt%)	種 類	配合割合 (wt%)
実施例 7	A	7 0	0	G F	3 0
実施例 8	B	3 5	3 5	G F	3 0
実施例 9	C	9	6 1	G F	3 0
実施例 10	D	1 4	5 6	G F	3 0
実施例 11	E	3 5	3 5	G F	3 0
実施例 12	E	4 5	4 5	G F	1 0
実施例 13	E	2 5	2 5	G F	5 0
比較例 2	G	3 5	3 5	G F	3 0
比較例 3	—	0	7 0	G F	3 0
比較例 4	—	0	7 0	G F	3 0
比較例 5	—	0	9 0	G F	1 0
比較例 6	—	0	5 0	G F	5 0
実施例 14	E	3 5	3 5	C F	3 0
比較例 6	G	3 5	3 5	C F	3 0
比較例 7	—	0	7 0	C F	3 0

【0081】

[0081]

【表 3】

[Table 3]

第 3 表

	流れ値 ( $\times 10^{-3}$ ml/s)	離型圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 7	1 8	1 3	1. 3 0 0
実施例 8	1 7	1 3	1. 3 0 0
実施例 9	1 5	1 3	1. 3 0 0
実施例 10	2 0	1 2	1. 3 0 0
実施例 11	1 7	1 7	1. 3 0 0
実施例 12	3 8	1 5	1. 1 0 0
実施例 13	9	1 2	1. 6 0 0
比較例 2	1 5	1 8	1. 2 0 0
比較例 3	1 5	2 0	1. 2 0 0
比較例 4	1 5	1 8	1. 2 0 0
比較例 5	3 4	2 1	1. 1 0 0
比較例 6	9	1 9	1. 6 0 0
実施例 14	1 0	1 4	2. 4 0 0
比較例 6	8	1 6	2. 3 0 0
比較例 7	8	1 9	2. 3 0 0

【0082】

なお、流れ値、離型圧及び破断強度の測定は、次に従った。

[0082]

Furthermore, you followed measurement of flow number, mold release pressure and break strength, next.

1: 流れ値									
1: flow number									
J	IS K-7	210に準拠して測定した。							
J	ISK- 7	Conforming to 210, it measured.							
2	: 離型圧								
2	: mold release pressure								
定した。									
Fixed it did.									

3:破断強度								
3:break strength								
JIS K-	7			3に	準拠し	て	測定し	た。
JIS K-	7			In 3	It conforms	*	It measures	It is.

【0083】

## 【発明の効果】

以上の如く、本発明のポリカーボネート系樹脂は、これに含まれる PC-PDMS 共重合体の分子量も十分で、流動性に優れ、効率よく製造することができ、樹脂組成物は、離型性、耐衝撃性、流動性及び剛性に優れたものである。

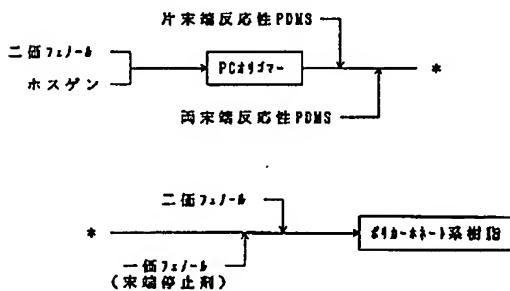
したがって、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、各種の成形品、例えば、電気・電子機器分野、自動車分野等において幅広く使用されている各種の成形品の素材として有効に利用される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の樹脂組成物を界面重縮合法によって製造する方法について、その一例のフローを示す図である。

## Drawings



【図1】

【0083】

## [Effects of the Invention]

As though it is above, polycarbonate resin of this invention, in fully, is superior in flow property, produces also molecular weight of PC-PDMS copolymer which is included in this efficiently to be possible, resin composition is something which is superior in mold release property, impact resistance, flow property and stiffness.

Therefore, as for polycarbonate resin composition of this invention, it is utilized effectively widely as material of various molded article which are used in various molded article, for example electricity \* electronic equipment field, automobile field etc.

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

## [Figure 1]

It is a figure which shows flow of one example concerning method which produces resin composition of this invention with interfacial polymerization method.

[Figure 1]